UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LIAISON LANTHANOIDE-SOUFRE : LES DITHIOPHOSPHINATES DES LANTHANOIDES

THESE DE DOCTORAT
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

Yisay MESERI
ingénieur-chimiste diplômé EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke Druck

1977

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546809_0010

UNIVERSITE DE LAUSANNE - FACULTE DES SCIENCES

CONTRIBUTION A L'ETUDE DE LA LIAISON LANTHANOIDE-SOUFRE : LES DITHIOPHOSPHINATES DES LANTHANOIDES

THESE DE DOCTORAT
présentée à la Faculté des Sciences
de l'Université de Lausanne

par

Yisay MESERI
ingénieur-chimiste diplômé EPFL

Clausthal-Zellerfeld
Bönecke Druck

1977

Imprimatur

Université de Lausanne

Faculté des Sciences

Vu le rapport présenté par le jury d'examen, composé de

MM les Professeurs Georges Brunisholz, directeur de thèse,
André Merbach, rapporteur, Dr Alan Pinkerton, expert,
Pierre Feschotte, président du jury,

le Conseil de Faculté autorise l'impression de la thèse de Monsieur
Yisay MESERI, ingénieur-chimiste diplômé de l'Ecole Polytechnique
Fédérale de Lausanne

intitulée
"Contribution à l'étude de la liaison lanthanoïde-soufre : les
dithiophosphinates des lanthanoïdes"

Lausanne, le 18 novembre 1977

Pour *Le doyen de la Faculté des Sciences:*
Professeur Pierre FESCHOTTE

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

A mes parents

A ma famille

TABLE DES MATIERES

1.	INTRODUCTION	p. 11
1.1.	La chimie de coordination des lanthanoïdes	p. 11
1.1.1	Structure électronique des lanthanoïdes	p. 11
1.1.2	Spectre d'absorption électronique des lanthanoïdes(III)	p. 14
1.1.3	Affinité chimique des lanthanoïdes(III)	p. 20
1.1.4	Liaison métal-ligand dans les composés des lanthanoïdes(III)	p. 22
1.1.5	Nombre de coordination et stéréochimie des complexes des lanthanoïdes(III)	p. 24
1.2	Complexes des lanthanoïdes(III)	p. 27
1.2.1	Complexes des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par l'oxygène	p. 27
1.2.2	Complexes des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par l'azote	p. 29
1.2.3	Complexes des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par le soufre	p. 30
1.3	But du travail	p. 32
2.	PARTIE EXPERIMENTALE	p. 34
2.1	Choix du ligand	p. 34
2.2	Réactifs et solvants	p. 34

2.3 Synthèse des complexes p. 35

2.3.1 Préparation des complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$ p. 35

2.3.2 Préparation des complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$ p. 35

2.3.3 Préparation des complexes $Ln[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$ p. 36

2.3.4 Réaction de $LnCl_3 \cdot nH_2O$ avec le ligand $(PhO)_2PS_2^-$ p. 37

2.4 Appareils et techniques spectroscopiques utilisés p. 38

2.5 Détermination des structures cristallines et moléculaires des complexes tris-(dicyclohexyldithiophosphinate) de Pr et de Sm p. 39

3. RESULTATS ET DISCUSSION p. 48

3.1 Caractérisation des complexes p. 48

- *Analyse élémentaire* p. 50
- *Spectroscopie infra-rouge* p. 51
- *Spectroscopie de masse* p. 56
- *Détermination de structures cristalline et moléculaire* p. 57
- *Spectroscopie d'absorption électronique* p. 64

3.2 Transfert électronique dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes(III) p. 77

3.3 Liaison Ln-S dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes(III) p. 86

3.4 Réactions de substitution de ligands dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes(III) p. 94

4. RESUME p. 97

5. ANNEXES p. 99

5.1 Force d'oscillateur observée et calculée des transitions f→f dans les complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2PR_2\}_4]$ p. 99

5.2 Energie des transitions f→f dans les complexes $Ln[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$ p. 104

5.3 Notions fondamentales sur la résolution d'une structure moléculaire par diffraction des rayons-X p. 107

6. BIBLIOGRAPHIE p. 110

1. INTRODUCTION

1.1 La chimie de coordination des lanthanoïdes

Ces deux dernières décades la chimie de coordination des lanthanoïdes a fait l'objet de très nombreux travaux provoquant une accumulation de données expérimentales [1,2]. Malgré cela, nous ne possédons pas encore une vue d'ensemble permettant de rendre compte du type et de la stabilité de la liaison métal-ligand, des caractéristiques spectrales ou des données thermodynamiques, comme celle existant pour les complexes des métaux du groupe d (que nous appellerons aussi métaux de transition). La synthèse de nouveaux types de complexes et un effort d'interprétation des nouvelles données expérimentales est toujours nécessaire. Bien que les degrés d'oxydation +2 et +4 existent pour certains des lanthanoïdes, leur chimie de coordination est essentiellement dûe aux ions tripositifs.

1.1.1 Structure électronique des lanthanoïdes

Les lanthanides occupent une place à part dans le tableau périodique. Cette famille de 14 éléments qui va du cérium (Z=58) au lutecium (Z=71), se distingue par le remplissage progressif des orbitales 4f. Bien que le lanthane ne possède pas d'électrons f sa chimie ressemble à celle des lanthanides, et nous le traiterons comme faisant partie d'une même famille appelée les lanthanoïdes.

Le fait fondamental de la structure électronique des lanthanoïdes tripositifs est la brusque diminution de l'énergie et de l'expansion spatiale des orbitales 4f par adjonction d'électrons. L'énergie de liaison d'un électron 4f passe de -0.95 eV pour le lanthane à -5.0 eV pour le néodyme [3]. La forme des orbitales f entraîne un blindage imparfait de ses électrons et on assiste à une augmentation de la charge nucléaire effective et à une diminution du rayon ionique le long de la série des lanthanoïdes.

Z	Symbole	Ln	Ln(III)	Etat fondamental	Electronégativité Pauling	Polarisabilité Å^3 Hartree-Fock	R. ionique Ln(III) Å
57	La	(Xe) $5d6s^2$	(Xe)	---	1.08	---	1.061
58	Ce	(Xe) $4f5d6s^2$	$4f$	$^2F_{5/2}$	1.08	1.35	1.034
59	Pr	(Xe) $4f^3 6s^2$	$4f^2$	$^3H_4$	1.07	1.29	1.013
60	Nd	(Xe) $4f^4 6s^2$	$4f^3$	$^4I_{9/2}$	1.07	1.23	0.995
61	Pm	(Xe) $4f^5 6s^2$	$4f^4$	$^5I_4$	1.07	1.17	0.979
62	Sm	(Xe) $4f^6 6s^2$	$4f^5$	$^6H_{5/2}$	1.07	1.11	0.964
63	Eu	(Xe) $4f^7 6s^2$	$4f^6$	$^7F_0$	1.01	1.06	0.950
64	Gd	(Xe) $4f^7 5d6s^2$	$4f^7$	$^8S_{7/2}$	1.11	1.01	0.938
65	Tb	(Xe) $4f^9 6s^2$	$4f^8$	$^7F_6$	1.10	0.97	0.923
66	Dy	(Xe) $4f^{10} 6s^2$	$4f^9$	$^6H_{15/2}$	1.10	0.94	0.908
67	Ho	(Xe) $4f^{11} 6s^2$	$4f^{10}$	$^5I_8$	1.10	0.90	0.894
68	Er	(Xe) $4f^{12} 6s^2$	$4f^{11}$	$^4I_{15/2}$	1.11	0.86	0.881
69	Tm	(Xe) $4f^{13} 6s^2$	$4f^{12}$	$^3H_6$	1.11	0.83	0.869
70	Yb	(Xe) $4f^{14} 6s^2$	$4f^{13}$	$^2F_{7/2}$	1.06	0.80	0.858
71	Lu	(Xe) $4f^{14} 5d6s^2$	$4f^{14}$	$^1S_0$	1.14	----	0.848

Tableau 1 Configuration électronique et certaines données physico-chimiques des lanthanoïdes [4,5]

Ce phénomène connu sous le nom de "contraction des lanthanoïdes" a pour conséquence le masquage des orbitales 4f par les électrons $5s^2$ et $5p^6$.

Toute la chimie de coordination des lanthanoïdes ainsi que les différences marquées que l'on observe avec la chimie des métaux de transition découle de cette position particulière des orbitales 4f.

Les états de la configuration $4f^n$ peuvent être décrits avec une assez bonne approximation par le couplage Russell-Saunders. Le couplage spin-orbite étant relativement grand (de l'ordre de 1000 cm^{-1}), l'état fondamental peut être défini par un seul moment angulaire total. Exception faite des ions Sm(III) et Eu(III), la différence d'énergie avec le premier état excité étant égale à plusieurs multiples de kT, seul l'état fondamental est peuplé à température ambiante.

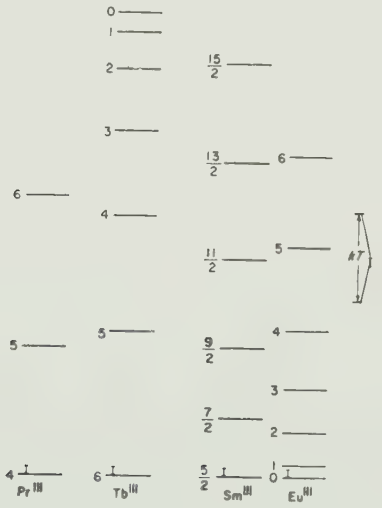

Figure 1 Les états J pour certains des lanthanoïdes(III) [6]

1.1.2 Spectre d'absorption électronique des lanthanoïdes(III)

Depuis les travaux de Van Vleck [7], on sait que les lignes d'absorption des spectres électroniques des lanthanoïdes proviennent des transitions internes de la configuration $4f^n$. Par la suite Broer et col. [8] ont démontré que l'intensité observée est presque dans tous les cas trop grande pour être expliquée par les mécanismes magnétique dipolaire ou électrique quadrupolaire et qu'elle a son origine dans une absorption de caractère électrique dipolaire induite. Une transition électrique dipolaire pure est strictement interdite par la règle de sélection de parité dans une même configuration. Cette restriction est levée par l'interaction de l'ion central avec son environnement, entraînant un certain mélange entre la configuration $4f^n$ et des états de configurations de parité opposée.

Quant on compare les spectres d'absorption électronique des complexes des Ln(III), avec ceux des ions libres, trois différences importantes apparaissent :

a) Les bandes d'absorption comportent un nombre de maximas différent de celui du spectre de l'ion libre. Avec la variation de la symétrie dûe au champ des ligands, les niveaux $^{2S+1}L_J$ peuvent être éclatés au maximum en $(2J+1)$ ou $(J+\frac{1}{2})$ sous niveaux, selon que le nombre d'électrons f est pair ou impair. L'amplitude de la décomposition étant de l'ordre de 100 cm^{-1}, les niveaux J, des termes $^{2S+1}L_J$ provenant du couplage spin-orbite, restent séparés les uns des autres.

b) On observe un déplacement des lignes d'absorption de l'ordre de quelques centaines de cm^{-1} vers les grandes longueurs d'onde. Cet effet appelé "effet néphélauxétique" est dû à une diminution des paramètres de répulsion interélectronique (paramètres de Slater) de l'ion libre. Marshall et Stuart [9], ont montré que la fonction d'onde d'un ion libre placé dans un cristal ou une solution subit une expansion. Celle-ci est dûe à l'effet d'écran

provoqué par les électrons des ligands. Cette augmentation de la densité de charge électronique autour de l'ion central diminue la charge nucléaire effective, ce qui conduit à une diminution des paramètres de Slater et de la constante de couplage spin-orbite.

On définit le rapport néphélauxétique [10] comme étant le rapport entre les paramètres de répulsion interélectronique de l'ion complexé à ceux de l'ion libre ($\beta = F_k^c / F_k^l$ avec k=2,4,6). La valeur de β est généralement associée au degré de covalence de la liaison métal-ligand. Diverses relations, toutes fonction de β, ont été introduites par Sinha [4,11], Wong et col. [12], Henri et Choppin [13] pour estimer la covalence dans les liaisons Ln-ligand.

Quand on veut comparer le degré de covalence respectif d'après la valeur de β, il faut être attentif au fait qu'il existe une certaine disparité dans la façon dont celui-ci a été défini dans différentes publications. Sinha et Schmidtke [14] ont montré que le rapport néphélauxétique dépend de k, ce qui conduit à trois valeurs différentes pour β_k. D'autre part, les paramètres F_k de l'ion libre que l'on retrouve dans la littérature ne sont que des valeurs approchées, des différences significatives existent d'un auteur à l'autre, d'après les approximations faites dans la calculation. Cela a conduit certains auteurs à prendre comme référence les paramètres de Slater de l'ion dans l'eau, ou dans des matrices cristallines, qui ont été déterminés à partir des données expérimentales. Malgré ces difficultés, l'amplitude relative de l'effet néphélauxétique a permis la classification des ligands dans une série dite néphélauxétique $F^- < H_2O < Cl^- < Br^- < I^- < O^{2-} < S^{2-}$ qui sauf en ce qui concerne la position de l'oxygène est conforme à l'idée que l'on se fait de la covalence d'après les critères chimiques. Celle-ci a été expliquée par Jørgensen et col. [15] par la distance internucléaire relativement petite dans les oxydes des terres rares, ce qui entraîne une augmentation de l'amplitude de l'effet néphélauxétique.

c) Il apparaît des différences, qui pour certaines bandes sont très importantes, de l'intensité d'absorption. Le calcul théorique de la force d'oscillateur (P) des transitions f → f a été beaucoup plus accessible après la dérivation de l'équation de Judd en 1962 [16]. Tous les récents travaux sur l'intensité des bandes d'absorption des spectres électroniques des lanthanoïdes(III) se réfèrent à cette théorie, soit pour la tester, soit pour l'attribution des états spectroscopiques ou bien pour la détermination de la symétrie en solution.

Le traitement mathématique de cette théorie n'entre pas dans le cadre de cette introduction, mais on peut ainsi résumer le cheminement de la dérivation de Judd. Il démontre qu'une transition électrique dipolaire entre un état fondamental $4f^nJ$ et un état excité $4f^nJ'$ conduit à un opérateur nul puisque les deux états appartiennent à la même configuration $4f^n$. En conséquence, pour que le calcul mène à une force d'oscillateur non nulle, il est nécessaire de mêler dans la configuration $4f^n$ (dont la parité est paire ou impaire selon que n est pair ou impair) des états de configurations Ψ_i de parité opposée. Pour les lanthanoïdes, les configurations les plus importantes sont les $4f^{n-1}5d^1$ et $4f^{n-1}5g^1$ puisqu'elles sont énergétiquement les plus basses. Ce mélange des configurations peut se faire à travers les termes impairs de la contribution au Hamiltonien, de l'interaction des électrons de l'ion avec le champ cristallin, qui ici est assumé être statique. Malheureusement, l'équation générale obtenue est très difficile à résoudre pour presque toutes les configurations. Pour simplifier celle-ci, trois approximations sont introduites :

i) La configuration supérieure est considérée être entièrement dégénérée. En fait, les mesures montrent que pour certains des lanthanoïdes(III), les états de la configuration $4f^{n-1}5d^1$ s'étalent sur au moins 40.000 cm^{-1}.

ii) L'énergie de la configuration supérieure est beaucoup plus grande que l'énergie de la transition $4f^nJ \rightarrow 4f^nJ'$, et on assume les énergies $\Delta_1 = E(4f^nJ) - E(\Psi_i)$ et $\Delta_2 = E(4f^nJ') - E(\Psi_i)$ comme étant égales. Il s'agit de la simplification la plus sévère qui conduit dans certains cas à des valeurs de P sous-estimées comme dans la transition $^3H_4 \rightarrow {}^3P_2$ du Pr(III) où les énergies sont : $E(4f^nJ) = 0$, $E(4f^nJ') = 25.000\ cm^{-1}$, et $E(4f^{n-1}5d^1) = 45.000\ cm^{-1}$. [17]

iii) Les états du niveau fondamental sont également peuplés. Cette approximation est dûe au fait qu'à part quelques exceptions, la structure fine des bandes d'absorption n'est pas connue en solution. L'erreur introduite pour les spectres pris à température ambiante n'est pas très grande mais devient inacceptable à basse température.

L'équation générale ainsi simplifiée conduit à la relation :

$$P = \sum_{\lambda} T_\lambda \sigma \left(1^n\Psi J || U^{(\lambda)} || 1^n\Psi' J' \right)^2 \qquad (1)$$

où σ est l'énergie de la transition entre l'état $1^n\Psi J$ du niveau fondamental et l'état $1^n\Psi' J'$ du niveau excité, $U^{(\lambda)}$ est la somme sur tous les électrons de l'opérateur tensoriel unitaire, T_λ avec $\lambda=2,4,6$ est une fonction de l'indice de réfraction du milieu, des fonctions d'onde radiales de l'état initial et final et des paramètres décrivant la perturbation (champ cristallin) induisant la transition.

Dans cette dérivation, le champ électrique agissant sur l'ion central a été assumé être statique. En fait, ceci n'est pas tout-à-fait vrai et l'excitation des modes de vibration de l'entité formée par l'ion et son entourage immédiat peut contribuer à l'intensité observée. En effet, on peut envisager un autre mécanisme conduisant au mélange de configurations de parité opposée si le complexe formé possède des modes de vibration asymétriques.

Soit une transition entre les états $E_f V_f \rightarrow E_e V_e$ où E_f, E_e sont les fonctions d'onde électroniques et V_f, V_e sont les états vibrationnels du complexe. Si la parité de V_f est différente de celle de V_e, il s'agit d'une transition avec changement de parité et la transition électrique dipolaire est possible. Ce mécanisme, appelé couplage vibronique rend inopérante la règle de sélection de parité même quand l'ion central se trouve sur un centre de symétrie; car, durant la transition l'ensemble métal-environnement pourra avoir momentanément une configuration asymétrique.

L'expression de la contribution à la force d'oscillateur observée par le couplage vibronique a aussi été dérivée par Judd [16] et il est à noter qu'elle a exactement la même forme que l'équation (1). Par conséquent, quand les T_λ sont traités comme des paramètres ajustés à partir de la force d'oscillateur observée (ce qui est généralement le cas), on ne peut pas estimer l'importance relative des deux contributions statique et vibronique.

Nous avions indiqué que le changement de l'intensité d'absorption en variant l'environnement de l'ion était très important pour certaines bandes qui sont appelées hypersensitives. On peut remarquer que pour celles-ci les éléments de la matrice $U^{(2)}$ sont toujours grands et que parmi les trois paramètres T_λ seul T_2 subit de grandes variations d'un composé à l'autre, tandis que les valeurs de T_4 et T_6 changent relativement peu. Cette différence de comportement des paramètres T_λ a suscité un grand nombre de travaux car elle devrait permettre l'élucidation du type de la perturbation induisant les transitions hypersensitives. Les premières approches faites dans ce sens se sont avérées n'être applicables que dans des cas particuliers. Les observations faites à ce jour permettent de dégager certains points qu'une théorie de l'hypersensibilité doit pouvoir expliquer et que l'on peut résumer comme suit :

i) L'intensité de la transition hypersensitive est nulle si l'ion central se trouve sur un centre de symétrie (excepté l'intensité provenant du couplage vibronique). Même de petites distorsions de la symétrie d'inversion permettent l'hypersensibilité.

ii) Pour une transition et structure données, l'intensité augmente dans la série $I^- > Br^- > Cl^- > H_2O > F^-$ qui est celle de la polarisabilité, du pouvoir réducteur et de l'habilité des ligands à produire un effet néphélauxétique.

iii) Le paramètre T_2 semble dépendre de l'énergie de la transition.

Récemment, deux mécanismes qui pourraient rendre compte de ces trois observations ont été proposés. Tous les deux font appel à la polarisabilité du milieu dans lequel se trouve l'ion central.

Le premier [17] attribue l'hypersensibilité à la perturbation passagère (dipôle électrique) induite dans la fonction d'onde du ligand par la transition f → f. La corrélation coulombique entre ces dipôles électriques et le moment quadrupolaire des électrons f conduit, quand la symétrie le permet, à un moment de transition électrique dipolaire non nul. Cette contribution *dynamique* s'ajoute au moment de transition dû au champ cristallin assumé être statique ou vibronique et qui se calcule d'après l'équation de Judd.

Le second [18], explique l'hypersensibilité en attribuant à ces transitions un certain caractère de transfert de charge. Bien qu'une dérivation détaillée ne soit pas présentée, l'idée fondamentale de ce mécanisme consiste à introduire dans le modèle de Judd les états de transfert de charge (ligand → métal) en plus des configurations $4f^{n-1}5d^1$ et $4f^{n-1}5g^1$ comme pouvant être mêlés à la configuration $4f^n$. L'hypersensibilité à l'environnement devient alors une caractéristique intrinsèque de ce modèle.

Seule l'interprétation quantitative des données expérimentales

permettra de juger de la validité de l'un ou l'autre de ces mécanismes.

1.1.3 Affinité chimique des lanthanoïdes(III)

Le nombre des complexes des lanthanoïdes connus est de loin inférieur à celui des métaux de transition. On peut énumérer au moins cinq facteurs limitant la chimie de coordination des lanthanoïdes :

a) La configuration électronique

A l'état fondamental l'ion tripositif présente à un ligand qui s'approche une configuration du type gaz noble, les orbitales 4f étant masquées par les électrons $5s^2$ $5p^6$.

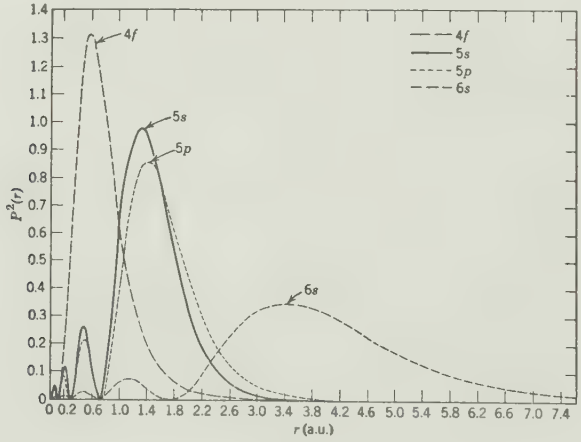

Figure 2 Distribution radiale de charge des orbitales externes du Gd(I) [19]

Seules les orbitales d'énergie supérieure 5d, 6s, 6p de l'ion central peuvent participer à d'éventuelles liaisons covalentes ce qui n'est possible qu'avec des ligands très fortement coordinants.

b) Le rayon ionique des lanthanoïdes tripositifs

A cause de la configuration électronique de l'ion central, la liaison métal-ligand aura un caractère largement électrostatique. Mais le rayon ionique des lanthanoïdes tripositifs est trop grand et par suite la densité de charge superficielle est trop petite pour aboutir à une bonne stabilité. On a d'ailleurs pu mettre en évidence que celle-ci augmente avec la diminution du rayon ionique et l'augmentation du degré d'oxydation de l'ion central. Avec les ligands monodentés la stabilité croît dans la séquence $F^- > OH^- > H_2O > NO_3^- > Cl^-$.

c) Labilité des ligands

Les observations faites lors des processus d'échange d'ions et d'extraction liquide-liquide ainsi que lors d'études cinétiques ont établi que la réaction d'échange du ligand est très rapide en solution, ce qui limite le nombre de composés isolables.

d) Compétition de H_2O et OH^-

En solution neutre ou acide, l'eau est un ligand très fort vis-à-vis des lanthanoïdes. Généralement seuls des coordinants oxygénés formant des cycles chélates peuvent remplacer l'eau dans la sphère de coordination de l'ion central. En milieu basique la solubilité des hydroxydes ou oxyhydrates formés étant assez faible, la précipitation empêche par déplacement d'équilibre la coordination avec d'autres ligands.

e) Classe de l'ion central

Les lanthanoïdes sont des métaux de la classe A (au sens de Ahrland et col. [20]) ou des acides durs (au sens de Pearson[21]).

D'après le principe H.S.A.B. (Hard Soft Acid Base) les acides durs donnent des complexes stables avec des bases dures, la stabilité suivant l'ordre :

F > Cl > Br > I, O >> S > Se > Tl, N > P > As > Bi

C'est l'une des raisons pour lesquelles la majorité des complexes isolés en milieu aqueux sont ceux à ligand donneur oxygène. Sauf pour un nombre de cas très limités (ex. 1,10-phénanthroline), on doit travailler en milieu non aqueux avec les ligands où le site donneur n'est pas l'oxygène.

En fait, les propriétés électroniques et physiques des lanthanoïdes sont telles que leur chimie ressemble plus à celle des ions alcalino-terreux qu'à celle des métaux de transition.

1.1.4 Liaison métal-ligand dans les composés des lanthanoïdes(III)

Il est généralement admis que la liaison métal-ligand dans les complexes des lanthanoïdes est du type essentiellement électrostatique. C'est ainsi que les halogénures binaires des lanthanoïdes ont des points de fusion et d'ébullition élevés, sont bons conducteurs à l'état fondu et se dissolvent dans des solvants polaires pour donner des solutions conductrices. Avec les modifications dûes à la décomposition thermique, on retrouve les mêmes propriétés pour les nitrates, perchlorates, bromates et acétates. De même, les solutions aqueuses des composés LnX_3 avec $X = Cl^-$, Br^-, ClO_4^-, NO_3^- présentent des valeurs de conductance, de nombre de transport et de coefficients d'activité qui ne sont compatibles qu'avec une dissociation totale [22-26].

D'un autre côté, on ne peut pas ignorer que le modèle purement électrostatique ne peut pas justifier une bonne partie des données expérimentales. Le déplacement des bandes d'absorption électronique de Pr(III) d'environ 100 cm^{-1} en passant d'une matrice $LaCl_3$ à $LaBr_3$ ne peut pas être expliqué dans le cadre d'un modèle ionique sans faire intervenir un mélange des orbitales

de l'ion central avec celles du ligand [27,28]. Jørgensen et col. [29] ont obtenu des valeurs plus proches des données expérimentales que celles calculées à partir du modèle ionique, en interprétant les paramètres du champ des ligands en termes d'interaction covalente. L'étude des spectres d'absorption du Pr(III), Nd(III) et Er(III) dans divers milieux complexants a conduit Katzin et Barnett [26] à reconnaître que les critères chimiques pour la formation des liaisons covalentes sont suivis et que les orbitales 4f participent à ces liaisons. Plusieurs autres auteurs [4,31,32] expliquent l'effet néphélauxétique par une contribution covalente à la stabilité des liaisons métal-ligand. Tandon et Mehta [33] ont démontré que l'effet de covalence diminue avec la diminution du rayon ionique de l'ion central.

Une autre observation que l'on peut faire sur les spectres électroniques des lanthanoïdes concerne les transitions hypersensitives. La valeur très élevée de la force d'oscillateur observée pour la transition hypersensitive $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ du néodyme dans $NdBr_3$ et NdI_3 en phase gazeuse a été expliquée en faisant intervenir un effet de covalence [34] dans les liaisons métal-halogénure. Par la suite, Henri et Choppin [13] ont montré que la force d'oscillateur de cette transition hypersensitive dans plusieurs complexes de Nd(III) est proportionnelle au degré de covalence de la liaison Ln-ligand dérivé de l'effet néphélauxétique. L'existence d'une relation linéaire [18] entre la basicité du ligand et la force d'oscillateur des transitions hypersensitives du Nd(III) et de Ho(III) tend à prouver que les effets de covalence sont plus importants que les effets de symétrie dans l'explication de l'origine de ces transitions.

Deux autres arguments indirects en faveur d'un certain degré de covalence dans les complexes des lanthanoïdes peuvent être avancés. L'un des critères chimiques de la covalence est la volatilité. Or, on sait que certains 1,3-dicétonates donnent

des complexes volatils avec les lanthanoïdes ce qui permet la purification par sublimation ou la séparation par chromatographie en phase gazeuse [35]. D'autre part de récentes mesures indiquent que l'énergie d'ionisation des orbitales 4f et des ligands comme l'oxygène et le fluorure sont comparables. Dans l'approche LCAO (Linear Combination of Atomic Orbitals) ceci est généralement considéré comme une condition pour une liaison covalente [36].

1.1.5 Nombre de coordination et stéréochimie des complexes des lanthanoïdes(III)

Les techniques de diffraction des rayons-X permettent de déterminer d'une façon rigoureuse la structure d'un composé à l'état solide et d'établir le nombre de coordination (N.C.) de l'ion central.

Dans le cas des complexes des lanthanoïdes, à cause de la grande labilité des ligands, surtout en milieu aqueux, ainsi que de la valeur relativement petite de l'énergie de réorganisation (cf. fig. 2), l'attribution d'un N.C. en solution est souvent difficile ou aléatoire. Généralement on doit faire appel à des techniques spectroscopiques pour s'assurer que l'espèce présente en solution est bien la même qu'à l'état solide.

A ce jour, des N.C. variant entre 3 et 12 ont été attribués aux complexes des lanthanoïdes; les plus fréquents sont les N.C. de huit et de neuf. Contrairement à l'opinion initialement admise, le N.C. de six n'est qu'exceptionnellement rencontré. Il existe aussi de rares exemples où un N.C. de trois [37] de quatre et de cinq [38] a été attribué avec assez d'évidence.

Le N.C. de douze n'est rencontré qu'avec des petits ligands bidentés. Dans les nitrates du type $Mg_3Ce_2(NO_3)_{12}.24H_2O$ [39] et $K_3Ln_2(NO_3)_9$ avec Ln = Pr, Nd, Sm l'ion métallique est entouré par douze oxygènes des six anions nitrates [40]. Le même arrangement géométrique est retrouvé pour l'un des ions de lanthane

dans son sulfate $La_2(SO_4)_3.9H_2O$ où il est entouré de 12 oxygènes des anions SO_4^{--} tandis que le second est non-coordiné (6 oxygènes des anions SO_4^{--} et 3 oxygènes de H_2O) [41].

Pour un ligand donné, le N.C. et la structure peuvent varier le long de la série des lanthanoïdes. Ceci est dû à l'augmentation de l'encombrement stérique et de la répulsion ligand-ligand, avec la diminution du rayon ionique. Pour des ligands différents, ce changement ne se produit pas toujours au même endroit de la série. C'est ainsi que pour les complexes $[Ln(en)_4NO_3](NO_3)_2$ le changement du N.C. de neuf à huit se passe pour Ln = Eu tandis que pour la série $[Ln(en)_4Cl]Cl_2$ il se passe pour Ln = Sm [42].

La stéréochimie d'un complexe pour un N.C. donné a été déterminée par King [43] en fonction de l'énergie de répulsion ligand-ligand. Pour ce faire, le complexe est schématisé par des charges ponctuelles négatives équivalentes (ligands) situées à des distances égales d'une charge ponctuelle positive (ion central).

La symétrie permettant la moindre répulsion est la plus probable et pour les ligands monodentés, on peut énumérer comme suit les polyèdres de coordination en ordre décroissant de stabilité :

N.C. = 6 : Octaèdre (O_h), prisme trigonal (D_{3h})
N.C. = 7 : Bipyramide pentagonale (D_{5h}), octaèdre "monocapped" (C_{3v}), prisme trigonal "monocapped" (C_{2v})
N.C. = 8 : Dodécaèdre à face triangulaire (D_{2d}), antiprisme carré (D_{4d})
N.C. = 9 : Prisme trigonal "tricapped" (D_{3h})
N.C. = 10 : 4,4 "bicapped" antiprisme carré (D_{4d})
N.C. = 11 : Prisme trigonal "pentacapped"
N.C. = 12 : Icosaèdre (I_h)

Pour les complexes à ligands bidentés avec un nombre de coordination de six et de huit auxquels nous sommes intéressés, Kepert [44] et Blight et Kepert [45] ont calculé que l'énergie potentielle d'une stéréochimie donnée est essentiellement dépendante de son "bite" qui est défini comme étant la distance entre les deux atomes donneurs du ligand divisée par la distance métal-atome donneur. C'est ainsi que pour une série de complexes avec un "bite" de plus en plus grand, on observe un passage progressif d'une géométrie prisme trigonale ($\theta = 0^{o}$) à une géométrie octaèdrique ($\theta = 60^{o}$) pour un N.C. de six (cf. fig. 3) et d'une géométrie dodécaèdrique à une géométrie antiprisme carré pour un N.C. de huit.

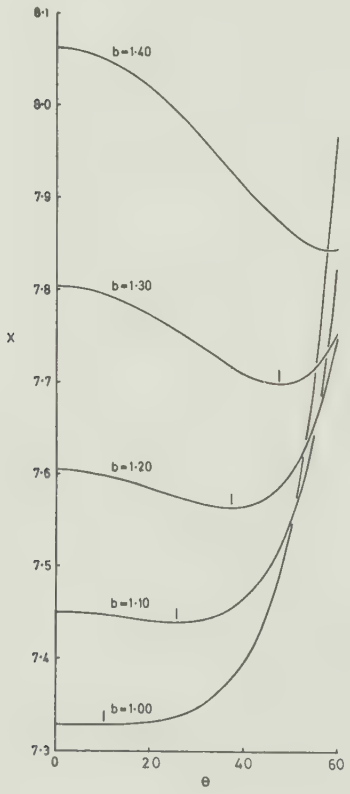

Figure 3 Paramètres de répulsion ligand-ligand pour les complexes $M(bidenté)_3$ en fonction de l'angle θ défini par la distorsion des faces supérieure et inférieure du prisme trigonal. [44]

1.2 Complexes des lanthanoïdes(III)

L'intérêt pour la chimie de coordination des lanthanoïdes est relativement récent mais le nombre de travaux faits dans ce domaine augmente exponentiellement. Il n'est donc pas possible ni souhaitable de discuter un par un tous les types de composés qui ont été mis en évidence. Nous nous contenterons de donner les principes généraux de cette chimie en les illustrant par quelques exemples avec des ligands organiques où le site donneur est l'oxygène, l'azote ou le soufre.

1.2.1 Complexes des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par l'oxygène

La chimie de coordination des lanthanoïdes avec des ligands où le site donneur est l'oxygène a fait l'objet de très nombreux travaux. Un grand nombre de ces complexes se forment en milieu aqueux mais une bonne partie de ceux-ci n'ont pas été isolés, le but poursuivi étant la détermination des constantes de stabilité en solution en vue de la mise au point de procédés de séparation des terres rares.

Ces ligands peuvent être divisés en trois catégories principales, les acides carboxyliques, les acides hydroxycarboxyliques et les cétones [4].

Les constantes de formation de toute une série de complexes avec les acides carboxyliques ont été étudiées [35,46]. Pour les terres légères on observe généralement que la constante de stabilité augmente avec la diminution du rayon ionique. Pour les terres lourdes cette variation est plus complexe et dépend de la nature du ligand. On peut en distinguer trois tendances principales :

i) Une augmentation de la stabilité plus ou moins régulière le long de la série des lanthanoïdes.

ii) Une augmentation de la stabilité jusqu'à l'Eu(III) ou le Gd(III) suivie d'un palier jusqu'au Lu(III).

iii) Une augmentation de la stabilité avec un maximum vers le Dy(III) suivie d'une diminution jusqu'au Lu(III).

La conclusion que l'on peut tirer de la variation de ces constantes de formation est que la stabilité, le nombre de coordination et la structure des complexes formés sont déterminés par une combinaison des effets stériques et des contraintes électrostatiques. D'un autre côté, pour un ion donné, la stabilité du complexe formé dépend du ligand. Par exemple, celle-ci diminue dans les séquences acétate > proprionate > isobutyrate et malonate > phtalate > maléate > adipate > fumarate > succinate > glutarate.

Les acides hydroxycarboxyliques ont surtout été utilisés comme des agents d'élution. L'existence du groupement hydroxyl dans ces acides facilite la formation des cycles chélates, conduisant à des complexes plus stables relativement à ceux des monoacides carboxyliques.

Parmi les ligands donneurs par l'oxygène, les β-dicétonates forment une classe très importante conduisant à des complexes très stables du type $Ln(\beta\text{-dicétonate})_3$. D'après les constantes de formation mesurées, on peut classer ces ligands d'après l'ordre croissant de stabilité des complexes formés soit : acétylacétonate < propionylacétonate < benzoylacétonate. Une autre raison qui a poussé à l'étude intensive de ce type de chélates est l'application qu'ils ont trouvé dans l'effet laser. Il est en effet bien connu que le type de la liaison ainsi que la nature des coordinants autour de l'ion central joue un rôle très important dans l'intensité et la durée de vie de la fluorescence. Cela s'explique par le fait que l'excitation de l'ion central se fait par un transfert d'énergie non radiatif du ligand vers le métal. Les β-dicétonates se sont révélées être des ligands efficaces pour ce transfert d'énergie. D'autre part,

on a pu mettre en évidence que pour les β-dicétonates d'Eu(III) et de Tb(III) l'intensité de la fluorescence augmente avec des substituants donneurs d'électrons. Parmi cette classe de composés, on peut citer les chélates d'Eu(III) avec la benzoylacétonate, la dibenzoylméthide et la thionyltrifluoroacétonate qui présentent l'effet laser [4].

Une autre application très importante des dicétonates des lanthanoïdes est leur utilisation en tant que réactifs de déplacement des signaux dans la spectroscopie RMN. L'anion β-dicétonate permet la préparation des complexes d'ions paramagnétiques (on utilise surtout les ions Pr(III), et Eu(III)) solubles dans des solvants organiques.

1.2.2 Complexes des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par l'azote

La chimie de coordination des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par l'azote est très limitée en milieu aqueux. Cela est essentiellement dû à deux raisons. Si on utilise un donneur faible (base faible au sens de Brønsted), il ne peut pas concurrencer la coordination par le solvant et si on utilise un donneur fort, la précipitation de l'ion métallique sous forme d'hydroxyde empêche la formation de complexe ($Ks = 10^{-19}$ à 10^{-24} m^4l^{-4}) [47]. De ce fait la réaction se fait presque toujours dans un solvant moins polaire que l'eau comme l'acétonitrile ou l'éthanol. Le seul ligand qui forme des complexes stables en milieu aqueux est le 1,10-phenanthroline qui est un donneur bidenté faible [4].

Les récents travaux concernant la chimie des lanthanoïdes avec ce type de ligands ont été passés en revue par Moeller et col. [48] et Forsberg [49]. A titre d'exemple citons que des composés avec des ligands monodentés (ammoniac, amine, nitrile, thiocyanate), bidentés (phenylhydrazine, éthylènediamine, 2,2'-dipyridyle, 1,2-propanediamine) et polydentés (diéthylènetriamine,

2,2',2"-terpyridyle, hexamethylènetetramine, β, β', β"-triaminotriéthylamine, bis (2'-Quinolyl-2,6-pyridine)) ont été obtenus.

Les complexes avec les donneurs faibles sont généralement synthétisés à partir des sels des terres rares hydratés, tandis que les donneurs forts nécessitent des conditions strictement anhydres. Le nombre de coordination relativement élevé (égal ou supérieur à huit) ainsi que les valeurs des enthalpies et entropies de formation de certains de ces complexes dans l'acétonitrile anhydre indiquent que l'interaction Ln-N est plus forte que celle que l'on supposait [50].

1.2.3 Complexes des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par le soufre

La chimie de coordination des lanthanoïdes avec des ligands où le site donneur est le soufre est assez récente. Il n'y a pas longtemps les lanthanoïdes étaient classés parmi les ions métalliques qui ne forment des complexes stables qu'avec le fluorure et l'oxygène [51]. Néanmoins il existe un nombre limité de travaux ayant abouti à des composés pour lesquels la liaison Ln-S a pu être supposée ou mise en évidence.

La thiourée (tu) réagit en milieu aqueux avec l'acétate de Ln(III) pour former des complexes du type $Ln(CH_3COO)_3(tu).nH_2O$ [52]. On a aussi pu préparer [53] toute une série de complexes en faisant réagir les chlorures de Ln(III) avec la thiourée portant divers substituants, sans que l'on puisse pour autant affirmer avec certitude que la liaison se fait par le soufre.

On a aussi signalé [54] la synthèse en milieu H_2O-acétone des complexes du type $LnLCl_2$ avec L = mercapto-2-benzthiazolate et Ln = Pr, Nd, Sm, Gd, Dy, Er, Tm, Eu. Se basant sur le spectre IR de ces composés, l'auteur estime que la liaison avec le ligand monodenté pourrait se faire par le soufre.

Des complexes avec des ligands bidentés où les atomes donneurs sont mixtes (soufre-oxygène, soufre-azote) ont pu être isolés. Le monochloroacétate de Ln(III) réagit en milieu éthanolique avec le 1-R-tétrazolidine-5-thionate (tzt) où R = C_6H_5, CH_3O, Cl, o-$C_6H_4CH_3$ pour donner des complexes du type $Ln(tzt)_3$ avec Ln = La-Sm de nature polymérique [55]. L'existence de la liaison métal-soufre est déduite de l'interprétation du spectre IR de ces composés.

Nag et col. [56] ont déterminé les constantes de formation des complexes de lanthanoïdes avec le ligand monothio-β-dicétonate. La constante de stabilité globale est beaucoup plus petite que celle des acétonates de terres rares. Cette différence est expliquée par le rayon atomique plus grand et l'électronégativité plus faible du soufre relativement à l'oxygène. Par la suite, ils ont pu synthétiser en milieu éthanolique, divers complexes bien caractérisés en variant les substituants du ligand [57-58].

A notre connaissance, les seuls ligands où les deux atomes donneurs sont le soufre et qui ont donné des complexes monomériques avec les lanthanoïdes sont les dithiocarbamates (dtc.)

Déjà en 1908 Delépine [59] signale qu'en milieu aqueux les sels de cérium et de néodyme donnent des précipités en présence de di-isobuthyldithiocarbamate de sodium.

Plus récemment, Jørgensen [60] étudie la réaction des lanthanoïdes tripositifs avec le diéthyldithiocarbamate de sodium, mais n'arrive pas à isoler un produit cristallin.

Brown et Holah [61-62] ont rapporté la synthèse des complexes du type $Ln(dtc)_3$ avec Ln = excepté Pm de La à Ln, en faisant réagir $LnBr_3$ avec le diéthyldithiocarbamate de sodium dans des conditions anhydres et sous atmosphère d'azote. Ils ont aussi obtenu des complexes du type $NEt_4Ln(dtc)_4$ en faisant réagir une mole de complexe six coordiné avec une mole de ligand et une mole de bromure de tétraéthyle d'ammonium. La liaison Ln-S

dans ce dernier type de complexes est suggérée par le fait qu'ils sont isomorphes au complexe $Np(dtc)_4^-$ dans lequel les liaisons Np-S ont été mises en évidence par la détermination de sa structure moléculaire.

Un autre ligand de ce type a été utilisé par Siddell et Stewart [63] qui sont arrivés à isoler des complexes anioniques du type tétrakis (N-N di-isobuthyldithiocarbamate) de Ln(III). La réaction est conduite dans le chlorure de méthylène à partir des nitrates hydratés de terres rares.

1.3 But du travail

Jusqu'à ces dernières années, la chimie de coordination des lanthanoïdes était pratiquement limitée aux ligands dont le site donneur est l'oxygène et l'azote. Lorsque nous avons commencé ce travail, on ne connaissait qu'un nombre très limité de complexes où l'évidence d'une liaison Ln-S était établie d'une façon satisfaisante (cf. 1.2.3).

Partant de l'idée que la stabilité de cette liaison devrait être plus grande que généralement admise, surtout à cause de la polarisabilité du soufre, nous nous sommes proposés de synthétiser des complexes où la liaison Ln-S pourrait être mise en évidence sans équivoque, en travaillant si possible sans prendre de précautions particulières, c'est-à-dire avec des réactifs hydratés, des solvants non séchés et en effectuant les réactions à l'air libre. Nous avons porté notre attention sur les dithiophosphinates $R_2PS_2^-$ comme une nouvelle classe de coordinants pour la chimie des lanthanoïdes.

Les deux raisons principales de ce choix sont les suivantes :

- Au vu des résultats obtenus avec les dithiocarbamates, nous avons voulu étudier l'influence qu'aurait l'introduction d'un atome de phosphore à la place de l'atome de carbone sur la liaison Ln-S ainsi que sur la structure moléculaire et les

propriétés spectroscopiques des complexes.

- Comme on connaît de nombreux complexes bien caractérisés des dithiophosphinates avec les métaux de transition (dont les applications industrielles sont nombreuses), nous pouvions disposer de plusieurs données qui permettraient des comparaisons utiles avec leurs analogues des lanthanoïdes.

2. PARTIE EXPERIMENTALE

2.1 Choix du ligand

Lorsque nous avons commencé ce travail, Pinkerton avait déjà pu synthétiser dans le cadre de notre institut, des complexes anioniques tétrakis (diéthoxydithiophosphinate) de Ln(III), alors que Rieder pensait pouvoir obtenir des complexes du même type avec le ligand diméthyldithiophosphinate. Les essais pour l'obtention des complexes neutres six coordinés avec ces deux ligands n'avaient pas abouti. Pourtant il aurait été intéressant d'étudier les changements intervenant sur la longueur et la force des liaisons métal-soufre ainsi que sur les caractéristiques spectrales découlant du changement du nombre de coordination. Partant de l'idée que la stoechiométrie du complexe formé est stériquement contrôlé, nous avons porté notre choix sur des ligands avec de gros substituants soit les anions dicyclohexyldithiophosphinate $(C_6H_{11})_2PS_2^-$ et diphenoxydithiophosphinate $(PhO)_2PS_2^-$.

2.2 Réactifs et solvants

Les chlorures hydratés des lanthanoïdes(III) ont été préparés à partir des oxydes (Fluka) par traitement à l'acide chlorhydrique concentré et évaporation sous pression réduite jusqu'à siccité. Le produit a été repris par de l'eau et la solution à nouveau soumise à l'évaporation. Ces opérations ont été répétées jusqu'à l'élimination complète de l'excès de l'acide. Le titrage par Complexon III d'une prise de produit séché permet de déduire le nombre de molécules d'eau d'hydratation.

Les sels diéthoxydithiophosphinate de sodium $(EtO)_2PS_2Na$, dicyclohexyldithiophosphinate d'ammonium $(C_6H_{11})_2PS_2NH_4$ et diphenoxydithiophosphinate d'ammonium $(PhO)_2PS_2NH_4$ ont été préparés d'après les méthodes décrites dans la littérature [64].

Leur pureté a été contrôlée par analyse élémentaire (C,H,S) et par leur point de fusion. La triphenylphosphineoxyde Ph_3PO et le chlorure de tétraphenylarsonium Ph_4AsCl (Fluka) ainsi que les solvants (puriss ou purum) pour les synthèses ont été utilisés sans purification préalable. Les solvants utilisés pour les mesures spectroscopiques ont été séchés d'après les techniques décrites dans la littérature [65] et stockés sur tamis moléculaire.

2.3 Synthèse des complexes

2.3.1 Préparation des complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

La synthèse de ces complexes a été faite selon la technique décrite par Pinkerton [66]. La pureté des produits obtenus a été vérifiée par analyse élémentaire.

2.3.2 Préparation des complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$

On dissout dans l'alcool absolu 4 moles de dicyclohexyldithiophosphinate d'ammonium et 1 mole de $LnCl_3.nH_2O$ avec Ln = La-Nd et on porte à ébullition. Après dix minutes, on ajoute 1 mole de chlorure de tétraphenylarsonium. On laisse réagir encore dix minutes puis on élimine le solvant dans un évaporateur rotatif; ensuite le résidu est séché dans un dessicateur à vide sur $CaCl_2$ afin d'éliminer complétement l'alcool. Le complexe est extrait par plusieurs portions de 1,2-dichloroéthane. L'huile visqueuse obtenue après l'élimination à pression réduite de l'extractant cristallise par l'adjonction de quelques millilitres d'acétone. Le produit cristallin est filtré, lavé à l'acétone et séché sous vide. Les quantités des réactifs utilisés ainsi que les rendements obtenus sont indiqués à la page suivante.

Ln	n	$LnCl_3.nH_2O$		$NH_4S_2P(C_6H_{11})_2$		Ph_4AsCl		Rendement		
		gr	mmole	gr	mmole	gr	mmole	gr	mmole	%
La	7	0.50	1.35	1.51	5.39	0.57	1.35	1.30	0.83	61
Ce	7	0.50	1.34	1.50	5.36	0.56	1.34	1.43	0.91	68
Pr	6	0.50	1.41	1.57	5.63	0.59	1.41	1.13	0.72	51
Nd	6	0.50	1.39	1.56	5.58	0.58	1.39	1.07	0.68	49

La réaction est faite dans environ 100 ml d'éthanol.

2.3.3 Préparation des complexes $Ln[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

On dissout dans l'alcool absolu 3 moles de dicyclohexyldithiophosphinate d'ammonium et 1 mole de $LnCl_3.nH_2O$ avec Ln = Pr,Nd et on porte à ébullition pendant vingt minutes. On laisse refroidir lentement et après 24 heures on recueille le précipité cristallin qui est lavé à l'éthanol et séché sous vide.

Sous les mêmes conditions mais pour Ln = Sm-Lu et Y, la réaction conduit à un produit microcristallin qui précipite au bout de quelques secondes.

Nous indiquons ci-dessous les quantités de réactifs utilisées ainsi que les rendements obtenus.

Ln	n	$LnCl_3.nH_2O$		$NH_4S_2P(C_6H_{11})_2$		Rendement		
		gr	mmole	gr	mmole	gr	mmole	%
Pr	6	0.50	1.41	1.18	4.23	1.09	1.18	84
Nd	6	0.50	1.39	1.17	4.17	1.05	1.13	81
Sm	6	0.50	1.37	1.15	4.11	0.93	1.00	73
Eu	6	0.50	1.36	1.14	4.09	0.82	0.88	65
Gd	6	0.50	1.35	1.13	4.05	0.79	0.84	62
Tb	6	0.50	1.34	1.12	4.01	0.74	0.78	58
Dy	7	0.50	1.27	1.06	3.81	0.94	0.99	78
Ho	6	0.50	1.32	1.11	3.95	0.91	0.96	73
Er	7	0.50	1.25	1.05	3.75	0.88	0.93	74
Tm	7	0.50	1.25	1.04	3.74	0.77	0.81	65
Yb	6	0.50	1.29	1.08	3.87	0.81	0.85	66
Lu	6	0.50	1.28	1.08	3.85	0.88	0.92	72
Y	6	0.50	1.65	1.38	4.94	0.48	0.54	33

Pour les complexes de Pr et de Nd la réaction est faite dans environ 70 ml d'éthanol, tandis que pour les composés de Ln = Sm-Lu et Y elle est faite dans environ 100 ml d'éthanol.

Cette réaction, d'après l'analyse élémentaire des produits obtenus, conduit pour Ln = La, Ce à un mélange, composé en grande partie du complexe $NH_4[Ln\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$.

2.3.4 Réaction de $LnCl_3.nH_2O$ avec le ligand $(PhO)_2PS_2^-$

On fait réagir pendant 30 minutes 3 moles de $NH_4S_2P(OPh)_2$ et une mole de $LnCl_3.nH_2O$ avec Ln = La, Eu dans de l'alcool absolu porté à ébullition. On laisse refroidir et on évapore le solvant à pression réduite. Le produit est extrait à l'éther. L'huile obtenue après l'élimination de l'extractant est reprise avec du 2-méthyl-2-butanol chaud. Le produit cristallin formé après refroidissement a été identifié comme étant $NH_4[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$.

La répétition de cette réaction en faisant réagir 1 mole de $LnCl_3.nH_2O$ (Ln = La, Pr) en présence de 4 moles de ligand et 1 mole de Ph_4AsCl conduit au complexe $[Ph_4As][Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$. Dans ce cas, l'extraction du complexe se fait par des portions de benzène chaud et la cristallisation dans l'éthanol.

Ln	n	$LnCl_3.nH_2O$		$NH_4S_2P(OPh)_2$		Ph_4AsCl		Rendement		
		gr	mmole	gr	mmole	gr	mmole	gr	mmole	%*
La	7	0.40	1.08	0.97	3.24			0.21	0.23	21
Eu	6	0.40	1.09	0.98	3.27			0.48	0.53	49
La	7	0.50	1.34	1.60	5.36	0.56	1.34	0.34	0.27	20
Pr	6	0.50	1.41	1.69	5.64	0.59	1.41	0.58	0.46	33

La réaction est faite dans environ 50 ml d'éthanol.

* Les rendements sont calculés d'après les quantités de Ln(III) engagés.

2.4 Appareils et techniques spectroscopiques utilisés

Les spectres d'absorption électroniques (12 à 37 kK) sauf indication contraire, ont été mesurés en solution 1,2-dichloroéthane sur un spectromètre à double faisceaux Beckmann Acta V. Selon l'intensité des bandes, nous avons utilisé des cuves en quartz de 1 ou de 10 cm d'épaisseur. La concentration de la solution mesurée a été déterminée par titrage de l'ion métallique en milieu organique/eau par le Complexon III en présence d'urotropine, l'indicateur étant le xylène-orange. La force d'oscillateur (P) des bandes d'absorption a été calculée d'après l'équation

$$P = \frac{2303\ mc^2}{N\pi e^2} \int \varepsilon d\nu = 4.318\ 10^{-9} \int \varepsilon d\nu \qquad [67]$$

L'intégrale $\int \varepsilon d\nu$ a été évaluée en comparant la surface délimitée par la bande d'absorption à une surface étalon (décalque des courbes sur papier Bristol, découpage et pesée). Etant donné que l'appareil à disposition mesure l'absorbance en fonction de la longueur d'onde en nanomètres, pour la transformer en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) nous avons utilisé la correction linéaire $\Delta cm^{-1}/\Delta nm$, où Δ correspond à la différence des limites d'intégration. Les bandes d'absorption dûes aux transitions f → f étant relativement étroites, l'erreur introduite est acceptable. Cette façon de procéder a été mise à l'épreuve avec succès par la détermination de la force d'oscillateur des bandes d'absorption du $NdCl_3$ aqueux. Les valeurs obtenues sont très proches de celles citées dans la littérature [68]. La reproductibilité (< 5 %) est meilleure que celle obtenue par l'utilisation du planimètre. Le barycentre de la bande d'absorption a été déterminé par la verticale séparant la surface de celle-ci en deux parties égales. Vers la fin de notre travail, nous avons pu utiliser un programme (Correct, bibliothèque de programmes de l'ICMA) permettant de transformer un spectre

d'absorption en fonction de la longueur d'onde (nm) en un spectre en fonction du nombre d'onde (cm^{-1}) et de calculer la surface et le barycentre d'une bande d'absorption. Les résultats calculés par le programme, à partir de nos spectres digitalisés point par point, sont dans la limite de reproductibilité de notre façon de procéder exposée ci-dessus.

Les spectres de réflectance en phase solide ont été mesurés par le Dr. H.A. Christ (Sandoz-Bâle) sur un spectromètre Perkin-Elmer MPF-5 couplé à un calculateur Hewlett-Packard 9830A, avec le sulfate de barium comme référence. Le balayage excitation-émission étant couplé d'éventuelles lignes de fluorescence sont éliminées. La résolution de l'appareil est de l'ordre de 0,5 nm.

Les spectres infra-rouge (4000-200 cm^{-1}) ont été mesurés sur un Perkin-Elmer PE-577, l'échantillon étant en suspension dans le nujol. Nous avons utilisé des fenêtres de KBr dans la région 4000-600 cm^{-1} et des fenêtres en polyéthylène dans la région 600-200 cm^{-1}.

Les spectres de masse ont été enregistrés par un spectromètre AEI-MS30 opérant à 70 eV et 140°C (Service central de microanalyse spectrométrie de masse C.N.R.S. France).

L'analyse élémentaire (C,H,S) de nos produits a été faite par W. Manser de l'ETH-Zurich. La quantité de l'ion métallique a été déterminée par titrage avec le Complexon III.

2.5 Détermination des structures cristallines et moléculaires des complexes tris(dicyclohexyldithiophosphinate) de Pr et de Sm

La méthode de synthèse indiquée sous 2.3.3 conduisant à des produits microcristallins, celle-ci a été modifiée comme suit afin d'obtenir des cristaux convenables pour la détermination structurale par diffraction des rayons X.

a)$[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$

0,5 gr $PrCl_3.nH_2O$ (1.41 mmoles) et 1.18 gr $(C_6H_{11})_2PS_2NH_4$ (4.22 mmoles) ont été dissous dans environ 50 ml d'éthanol pour donner une solution limpide. On laisse réagir à température ambiante dans un ballon ouvert. Au bout de quatre jours, les cristaux formés ont été filtrés, lavés à l'éthanol et séchés sous vide. Les résultats de l'analyse avec les valeurs théoriques entre parenthèses sont les suivants : 46,83 % C (46,74 %), 7,20 % H (7,19 %), 20,90 % S (20,79 %) et 15,15 % Pr (15,23 %).

Un cristal de dimensions approximatives de 0,21x0,26x0,17 mm a été monté sur un diffractomètre à quatre cercles (Syntex $P2_1$) commandé par un miniordinateur NOVA. Les paramètres de la maille triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$ déterminés à partir de treize réflexions bien centrées avec $2\theta<17^o$ et à 24 ± 1^oC sont : a = 10,416(5) b =12,327(4) c = 18,275(8)Å, α = 73,20(3), β = 79,50(4), γ = 85,14 (3)^o. La masse spécifique (ρ) déterminée par flottation dans un mélange kérosène-CCl_4 est égale à celle calculée pour deux molécules par maille, soit ρ = 1.39 gr/cm^3.

Les mesures ont été faites par la méthode de balayage $\theta/2\theta$ en utilisant la radiation K_α du molybdène, obtenue par un monochromateur au graphite. La vitesse de balayage a été choisie de manière à rendre constant le rapport $\sigma(I)/(I)$ où $\sigma(I)$ est la déviation standard de l'intensité mesurée.

La mesure périodique de l'intensité de trois réflexions de contrôle n'a révélé au cours du temps que des variations statistiques. Les intensités de 4141 réflexions dans la moitié de la sphère réciproque (+ h, ± k, ±1) avec $2\theta < 40^o$ ont été mesurées à 24 ± 1^oC. Parmi celles-ci, 524 ont une intensité inférieure à 3σ. Les mesures ont été corrigées pour les facteurs d'absorption linéaire avec $\mu_{Mo\text{-}K_\alpha}$ = 15,0 cm^{-1} [69] (la forme du cristal ayant été déterminée à l'aide d'un télescope monté

sur le bras 2θ du diffractomètre) de Lorentz et de polarisation. Tous les programmes utilisés pour les corrections des mesures ainsi que pour la résolution de la structure sont ceux du système de programmes X-Ray 72 [70]. Les facteurs de diffusions atomiques appliqués ont été calculés par Cromer et Mann [71]. Les calculs ont été faits par le calculateur (C.D.C.) de l'EPFL-Université de Lausanne.

Les atomes de praséodyme, de soufre et de phosphore ont été localisés par l'interprétation d'une carte tridimensionnelle de Patterson (cf. annexe 3) en assumant une maille centrosymmétrique dans le groupe d'espace $P\bar{1}$. Une synthèse de Fourier, calculée avec des phases provenant uniquement d'atomes lourds et les modules $|\Delta F| = |F_o| - |F_c|$ a révélé la position de tous les atomes de carbone. Les atomes d'hydrogène n'ont pas été pris en considération. Le modèle a été affiné par la méthode des moindres carrés non linéaires, la fonction minimalisée étant $\Sigma \frac{1}{\sigma^2}(|F_o|-|F_c|)^2$.

Les paramètres de température des atomes lourds ont été affinés anisotropiquement, tandis que ceux du carbone l'ont été isotropiquement. Dans l'étape finale de l'affinement, un coefficiant d'extinction isotropique a été inclus dans le calcul d'après la méthode proposée par Zachariasen [72]. L'affinement final donne une valeur résiduelle de $R = \Sigma|\Delta F|/|F_o| = 0{,}052$. Les paramètres atomiques de position et de température sont donnés dans les tableaux 2a et 2b.

Atome	10^4x	10^4y	10^4z	10^3U_{11}	10^3U_{22}	10^3U_{33}	10^3U_{12}	10^3U_{13}	10^3U_{23}
Pr	1921(1)	923(1)	2265(0)	29.7(4)	34.3(4)	43.3(4)	0.9(3)	-0.8(3)	4.9(3)
S1	676(3)	2582(2)	1167(2)	38(2)	36(2)	58(2)	-8(2)	-15(2)	-6(2)
S2	3192(3)	3012(2)	1965(2)	40(2)	44(2)	53(2)	-3(2)	-19(2)	-7(2)
S3	3398(3)	-486(2)	1417(2)	37(2)	56(2)	44(2)	3(2)	-13(2)	-20(2)
S4	4097(3)	3(2)	3024(2)	39(2)	48(2)	41(2)	6(2)	-9(2)	-18(2)
S5	-388(3)	-364(2)	2559(2)	41(2)	48(2)	38(2)	-7(2)	-2(2)	-18(1)
S6	555(3)	965(2)	3729(2)	40(2)	47(2)	45(2)	-12(2)	-3(2)	-20(1)
P1	1924(3)	3710(2)	1234(2)	30(2)	34(2)	43(2)	-3(1)	-7(2)	-6(1)
P2	4672(3)	-765(2)	2174(2)	28(2)	38(2)	39(2)	1(2)	-6(2)	-12(1)
P3	-803(3)	-2(2)	3588(2)	29(2)	34(2)	36(2)	-5(1)	0(1)	-10(1)

Tableau 2a Les paramètres atomiques* pour le complexe $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$ avec la déviation standard entre parenthèses (atomes lourds)

* L'expression des facteurs de température est de la forme $\exp[-2\pi^2\Sigma h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij}]$

Atome	10^4x	10^4y	10^4z	10^3U	Atome	10^4x	10^4y	10^4z	10^3U
C1	2864(10)	4330(8)	263(6)	38(3)	C19	4840(10)	-2307(8)	2616(6)	38(3)
C2	1928(11)	4943(10)	-312(6)	47(3)	C20	5876(11)	-2553(9)	3158(6)	47(3)
C3	2778(12)	5452(10)	-1137(7)	60(4)	C21	5936(13)	-3879(10)	3587(7)	64(4)
C4	3631(12)	4495(10)	-1419(7)	60(4)	C22	4566(13)	-4264(10)	4032(7)	62(4)
C5	4520(12)	3899(9)	-837(7)	55(3)	C23	3573(13)	-4051(10)	3466(7)	65(4)
C6	3710(12)	3357(9)	-10(6)	53(3)	C24	3441(12)	-2736(9)	3054(6)	53(3)
C7	930(10)	4863(8)	1540(6)	38(3)	C25	-2418(10)	712(8)	3681(6)	37(3)
C8	1762(11)	5901(9)	1461(6)	50(3)	C26	-2797(11)	888(9)	4515(6)	52(3)
C9	818(13)	6843(10)	1714(7)	63(4)	C27	-4188(13)	1498(10)	4585(7)	66(4)
C10	100(13)	6376(10)	2572(7)	66(4)	C28	-4152(14)	2678(11)	3959(7)	73(4)
C11	-675(13)	5323(10)	2655(7)	64(4)	C29	-3775(13)	2507(10)	3131(7)	62(4)
C12	239(12)	4380(9)	2399(6)	52(3)	C30	-2389(11)	1894(9)	3048(6)	49(3)
C13	6292(11)	-277(8)	1651(6)	41(3)	C31	-890(10)	-1315(8)	4394(6)	37(3)
C14	6205(11)	1035(9)	1265(6)	51(3)	C32	415(11)	-2010(9)	4323(6)	46(3)
C15	7602(12)	1430(10)	831(7)	59(4)	C33	347(12)	-3099(9)	5050(6)	52(3)
C16	8144(13)	797(10)	207(7)	67(4)	C34	-854(13)	-3797(10)	5109(7)	62(4)
C17	8205(13)	-502(11)	605(7)	70(4)	C35	-2148(13)	-3074(10)	5161(7)	66(4)
C18	6804(12)	-933(9)	1033(6)	54(3)	C36	-2091(11)	-1993(9)	4411(6)	48(3)

Tableau 2b Les paramètres atomiques* pour le complexe $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$ avec la déviation standard entre parenthèses (atomes de carbone)

* L'expression des facteurs de température est de la forme $\exp[-8\pi^2U(\sin\theta/\lambda)^2]$

b)$[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$

La méthode de travail est en principe la même que la précédante.

Le complexe de samarium étant moins soluble que celui de praséodyme, la synthèse est faite en milieu plus dilué (environ 200 ml d'éthanol au lieu de 50 ml). Au bout de sept jours, nous avons pu isoler de petits cristaux mais de qualité convenable pour la détermination de la structure moléculaire et cristalline par la diffraction des rayons-X. Les résultats de l'analyse avec les valeurs théoriques entre parenthèses sont les suivants : 46,01 % C (46,27 %), 7,02 % H (7,12 %), 20,74 % S (20,59 %), 16,09 % Sm (16,09 %).

Les dimensions du cristal choisi sont approximativement 0,11x0,09x0,14 mm. Les paramètres de la maille triclinique, groupe d'espace $P\bar{1}$ déterminés à partir de neuf réflexions avec $2\theta<18^o$ et à 24 ± 1^oC sont : a = 9,664(3), b = 11,499(3), c = 20,612(19)Å, α = 85,87(8), β = 77,59(6), γ = 84,61(7)^o. Le nombre de molécules par maille déterminé à partir de la masse spécifique ρ mesurée (= 1.41 gr/cm^3) et calculée (= 1,40 gr/cm^3) est égal à 2.

Les mesures ont été faites en utilisant la méthode de balayage $\theta/2\theta$, le profil du pic étant interprété par l'ordinateur de commande [73,74], et la radiation K_α de molybdène filtrée par le Nb. Les intensités de 4797 réflexions avec $2\theta<45^o$ ont été mesurées. Parmi celles-ci 2030 ont une intensité inférieure à 3σ. Les mesures ont été corrigées pour les facteurs d'absorption linéaire ($\mu_{Mo\text{-}K_\alpha}$ = 17.46 cm^{-1})[69], de Lorentz et de polarisation. La structure a été résolue de la même manière que précédemment dans le groupe d'espace $P\bar{1}$ et affinée jusqu'à une valeur résiduelle de R = 0,079. Les paramètres de position et de température des atomes sont donnés dans les tableaux 3a et 3b.

Atome	10^4x	10^4y	10^4z	10^3U_{11}	10^3U_{22}	10^3U_{33}	10^3U_{12}	10^3U_{13}	10^3U_{23}
Sm	2607(2)	70(1)	2492(1)	38.3(7)	33.2(5)	38.6(5)	-5.9(5)	1.8(5)	-8.1(4)
S1	3992(7)	744(6)	1212(3)	40(4)	70(4)	38(3)	-10(3)	-6(3)	-4(3)
S2	5466(7)	52(5)	2545(3)	45(4)	65(4)	32(3)	-7(3)	-12(3)	1(3)
S3	1224(7)	2302(5)	2636(3)	70(5)	40(3)	36(3)	13(3)	-7(3)	-4(2)
S4	1804(7)	361(5)	3857(3)	57(4)	36(3)	37(3)	12(3)	-4(3)	0(2)
S5	390(7)	-676(5)	1997(3)	45(4)	37(3)	62(4)	2(3)	-20(3)	11(3)
S6	2738(6)	-2363(5)	2703(3)	44(4)	37(3)	61(4)	-4(3)	-12(3)	-7(3)
P1	5790(6)	552(5)	1562(3)	38(4)	47(3)	26(3)	-3(3)	1(3)	-5(2)
P2	949(6)	1953(5)	3627(3)	49(4)	30(3)	34(3)	5(3)	-7(3)	-3(2)
P3	1030(7)	-2327(5)	2292(3)	48(4)	29(3)	41(3)	-7(3)	-4(3)	-2(2)

Tableau 3a Les paramètres atomiques* pour le complexe $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$ avec les déviations standard entre parenthèses (atomes lourds)

* L'expression des facteurs de température est de la forme $\exp[-2\pi^2\Sigma h_i h_j a_i^* a_j^* U_{ij}]$

Atome	10^4x	10^4y	10^4z	10^3U	Atome	10^4x	10^4y	10^4z	10^3U
C1	7053(23)	-544(17)	1102 (10)	37(5)	C19	-977(27)	2077(21)	4002(12)	59(6)
C2	6370(23)	-1723(18)	1162(10)	42(5)	C20	-1253(24)	2017(9)	4763(11)	49(6)
C3	7463(27)	-2662(21)	792(12)	58(7)	C21	-2869(28)	2102(22)	5055(12)	64(7)
C4	7925(28)	-2307(22)	61(12)	61(7)	C22	-3675(32)	1173(25)	4782(14)	78(8)
C5	8548(26)	-1100(20)	-13(11)	55(6)	C23	-3329(30)	1223(24)	4017(13)	71(8)
C6	7498(26)	-151(20)	348(11)	53(6)	C24	-1739(26)	1101(20)	3738(11)	52(6)
C7	6599(24)	1937(18)	1428(10)	44(5)	C25	-432(22)	-2921(17)	2895(9)	35(5)
C8	8086(28)	1778(22)	1570(12)	62(7)	C26	-783(25)	-2160(19)	3522(11)	50(6)
C9	8785(30)	3013(24)	1434(13)	71(7)	C27	-2030(30)	-2680(23)	4059(13)	69(7)
C10	7816(30)	3996(24)	1842(13)	70(8)	C28	-3560(31)	-2800(27)	3755(15)	82(9)
C11	6386(32)	4047(26)	1701(14)	79(8)	C29	-2960(29)	-3580(23)	3145(13)	74(7)
C12	5589(28)	2865(22)	1835(12)	60(7)	C30	-1706(26)	-3021(20)	2600(11)	52(6)
C13	1719(24)	3042(18)	4001(10)	45(5)	C31	1423(23)	-3264(17)	1586(10)	39(5)
C14	3380(28)	2937(22)	3712(12)	68(7)	C32	1738(24)	-4545(19)	1783(11)	51(6)
C15	4038(30)	3891(24)	4047(13)	77(8)	C33	2032(27)	-5330(22)	1165(12)	61(7)
C16	3410(30)	5102(23)	3921(13)	68(7)	C34	3274(33)	-4826(26)	610(14)	78(9)
C17	1758(29)	5193(23)	4213(13)	68(7)	C35	2971(28)	-3526(22)	418(12)	61(7)
C18	1093(27)	4273(22)	3906(12)	59(7)	C36	2652(26)	-2825(21)	1053(12)	54(6)

Tableau 3b Les paramètres atomiques* pour le complexe $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$ avec la déviation standard entre parenthèses (atomes de carbone)

* L'expression des facteurs de température est de la forme $\exp[-8\pi^2U(\sin\theta/\lambda)^2]$

D'après le tableau 3a, on peut voir que les coordonnées de l'atome de samarium sont approximativement 1/4, O, 1/4 ce qui conduirait à une maille centrée B. Cela explique le nombre élevé de réflexions d'intensité plus petites que 3σ (les réflexions avec $h + 1 = 2n+1$ ont une intensité faible) et en partie les différences observées entre les diagrammes de poudre des complexes de Pr et de Sm.

Remarque : Les listes des facteurs de structure observés et calculés pour ces deux structures sont déposées à l'Institut de chimie minérale et analytique de l'Université de Lausanne. Ils peuvent aussi être obtenus auprès du Journal of Chemical Society avec la référence Supplementary Publication No SUP 21891.

3. RESULTATS ET DISCUSSION

3.1 Caractérisation des complexes

Les chlorures hydratés des lanthanoïdes tripositifs réagissent en milieu éthanolique bouillant avec les dithiophosphinates $R_2PS_2^-$ (R = EtO, C_6H_{11}) pour former des complexes anioniques huit coordinés et des complexes neutres six coordinées selon

$$Ln(III) + 4R_2PS_2^- \longrightarrow Ln(S_2PR_2)_4^- \qquad R = EtO,\ C_6H_{11}$$

$$Ln(III) + 3R_2PS_2^- \longrightarrow Ln(S_2PR_2)_3 \qquad R = C_6H_{11}$$

Le ligand diéthoxydithiophosphinate ne conduit qu'à des complexes anioniques, tous les essais faits pour l'obtention de complexes neutres ont été négatifs.

Le comportement du ligand dicyclohexyldithiophophinate qui a un grand encombrement stérique est plus complexe. Avec ce ligand, les ions de La(III) et de Ce(III) ne forment que des complexes anioniques, les ions de Pr(III) et de Nd(III) peuvent former des complexes anioniques ou neutres d'après le rapport équivalents-ligand/équivalents-ion métallique engagés dans la réaction, tandis que les ions de Sm(III) à Lu(III) et Y(III) ne forment que des complexes neutres.

La réaction du ligand diphenoxydithiophosphinate avec les lanthanoïdes(III) conduit à un produit inattendu. Nous pensions obtenir des complexes analogues à ceux du ligand dicyclohexyldithiophosphinate à cause de l'encombrement stérique comparable des subtsituants du phosphore. En fait, nous avons seulement pu isoler le complexe $[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]^-$ et nous devons admettre que la présence de la terre rare conduit à la transestérification de l'anion $(PhO)_2PS_2^-$ en $(EtO)_2PS_2^-$. Les produits finals ont été identifiés par *analyse élémentaire* (cf. tableau 4) ainsi que par l'identité de leur *spectre infra-rouge* avec ceux des complexes $[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]^-$ obtenus directement.

Tableau 4. Données analytiques des réactions avec le ligand diphenoxydithiophosphinate.

a) $NH_4[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

Ln	% C		% H		% S		% Ln	
	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
La	23.33	21.40	5.26	4.91	27.43	28.57	14.44	15.40
Eu	21.15	21.20	4.74	4.87	29.56	28.16	16.59	16.70

b) $[Ph_4As][Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

Ln	% C		% H		% S		% Ln	
	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
La	38.04	38.06	4.78	4.79	20.40	20.32	10.76	10.94
Pr	37.81	37.97	4.86	4.78	20.41	20.27	11.07	11.14

c) $Ph_4AsS_2P(OPh)_2$

% C		% H		% S	
Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
65.11	65.06	4.59	4.55	9.88	9.65

Notons qu'en absence de terre rare, le ligand $(PhO)_2PS_2^-$ est stable en solution éthanolique. En effet, on peut facilement isoler le sel $(PhO)_2PS_2Ph_4As$ en faisant réagir le chlorure de tétraphenylarsonium avec le diphenoxydithiophosphinate d'ammonium dans l'éthanol bouillant selon (cf. tableau 4c)

$$(PhO)_2PS_2NH_4 + Ph_4AsCl \xrightarrow{EtOH} (PhO)_2PS_2Ph_4As + NH_4Cl$$

On peut admettre que dans une première étape il y a une complexation du ligand $(PhO)_2PS_2^-$ par l'ion métallique et que la charge partielle positive sur le phosphore conduit à la réaction de subsitution entre les groupements phénoxy et éthoxy.

Les résultats de *l'analyse élémentaire (C,H,S,Ln)* de tous les autres complexes obtenus sont en bon agrément avec la composition théorique.

Tableau 5 Données analytiques des complexes $Ph_4As[Ln\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$

Ln	% C		% H		% S		% Ln	
	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
La	55.15	55.37	6.71	6.58	16.54	16.42	8.76	8.89
Ce	55.44	55.33	7.12	6.58	16.61	16.41	8.83	8.96
Pr	55.15	55.30	6.76	6.57	16.47	16.40	8.76	9.01
Nd	54.94	55.18	6.69	6.56	16.37	16.37	9.07	9.20

Tableau 6 Données analytiques des complexes $Ln[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

Ln	% C		% H		% S		% Ln	
	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.	Mes.	Calc.
Pr	46.82	46.74	7.15	7.19	20.70	20.80	15.15	15.23
Nd	46.57	46.57	7.15	7.17	20.98	20.72	15.54	15.54
Sm	46.35	46.27	7.14	7.12	20.45	20.59	16.09	16.09
Eu	45.43	46.19	6.81	7.11	20.96	20.55	16.28	16.23
Gd	46.05	45.93	7.09	7.07	20.61	20.43	16.86	16.70
Tb	45.90	45.85	7.12	7.05	20.29	20.40	16.93	16.85
Dy	45.62	45.67	7.02	7.03	20.53	20.32	17.24	17.16
Ho	45.62	45.56	7.07	7.01	20.39	20.27	17.46	17.38
Er	44.35	45.44	7.03	6.99	20.35	20.22	17.52	17.58
Tm	45.16	45.36	6.88	6.98	20.16	20.18	17.82	17.72
Yb	44.99	45.17	6.94	6.95	20.58	20.10	18.36	18.08
Lu	44.88	45.08	6.93	6.94	20.18	20.06	18.01	18.24
Y	49.50	49.53	7.69	7.62	22.12	22.03	9.72	9.63

Les complexes anioniques avec les terres légères sont relativement stables à l'air. Mais l'attaque par l'humidité devient de plus en plus importante le long de la série des lanthanoïdes. Malgré une sensibilité à l'eau plus grande, la synthèse des complexes des terres lourdes, contrairement à leurs analogues des dithiocarbamates [61-63, 75], peut se faire à partir des chlorures hydratés des lanthanoïdes. Les complexes neutres sont plus stables et on n'observe pas de signe de décomposition après une exposition à l'air durant plusieurs heures.

Les complexes anioniques (R = EtO, C_6H_{11}) sont assez solubles dans des solvants comme le chloroforme, le 1,2-dichloroéthane, l'acétonitrile, le méthanol, l'éthanol, l'isopropanol. Les complexes neutres (R = C_6H_{11}) de Pr et de Nd sont peu solubles dans l'éthanol et le méthanol, tandis que nous n'avons pas pu trouver un solvant pour ceux des terres lourdes.

Les spectres infra-rouge (4000-200 cm^{-1}) de ces complexes sont similaires à ceux des sels de sodium ou d'ammonium des ligands et changent peu en variant la nature de l'ion métallique. Nous indiquons l'énergie des niveaux vibrationnels des complexes de lanthane et de lutécium pour R = EtO (tableau 7); ceux de lanthane et de néodyme pour R = C_6H_{11} (tableau 8) pour les complexes anioniques et des complexes de praséodyme et de lutécium pour les complexes neutres avec R = C_6H_{11} (tableau 9).

Tableau 7 Spectre* IR des complexes $Ph_4As[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_4]$; le premier nombre se rapporte au composé de lanthane et le second à celui de lutécium

1155-1153 (w)	1100-997 (w)	1040-1038 (m)	1020-1018 (s)
955-950 (s)	935-937 (s)	803-803 (m)	778-778 (s)
745-743 (m)	682-690 (s)	659-667 (m)	540-545 (m)
478-477 (m)	468-466 (s)	453-455 (w)	360-360 (m)
348-347 (m)	255-257 (m)		

* Les régions où le groupement Ph_4As^+ a aussi des bandes d'absorption n'ont pas été indiquées.

Tableau 8 Spectre* IR des complexes $Ph_4As[Ln\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$; le premier nombre se rapporte au composé de lanthane et le second à celui de néodyme

1339-1338	(vw)	1269-1267	(vw)	1220-1220	(w)	1190-1181	(w)
1172-1172	(w)	1110-1113	(vw)	1045-1044	(vw)	995-995	(m)
918-917	(vw)	885-887	(m)	850-850	(m)	820-820	(m)
727-729	(m)	635-640	(s)	618-625	(s)	591-591	(w)
567-568	(s)	556-559	(s)	525-521	(w)	490-493	(w)
408-408	(m)	395-397	(w)	230-230	(s)	227-225	(s)

* Les régions où le groupement Ph_4As^+ a aussi des bandes d'absorption n'ont pas été indiquées.

Tableau 9 Spectre IR des complexes $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3$ Ln

1378-1378	(m)	1345-1346	(w)	1300-1295	(w)	1268-1268	(w)
1198-1195	(w)	1179-1180	(m)	1168-1170	(m)	1112-1114	(w)
1080-1079	(w)	1048-1048	(w)	1039-1040	(w)	1001-1001	(m)
923-921	(sh)	919-918	(w)	891-892	(sh)	887-888	(m)
852-852	(m)	820-821	(m)	748-749	(s)	727-723	(sh)
613-620	(s)	605-609	(m)	552-559	(s)	529-528	(w)
492-495	(m)	461-460	(w)	440-442	(w)	410-409	(s)
353-354	(w)	324-325	(w)	271-275	(s)	245-246	(s)
236-220	(m)						

vw = very weak; w = weak; m = médium; s = strong; sh = shoulder.

Plusieurs renseignements sur la sphère de coordination des complexes peuvent être tirés de ces spectres.

A l'état solide, l'absence de molécules de solvant coordinées est démontré par l'absence des pics d'absorption dûs au groupement OH.

Nous avons essayé d'identifier les bandes dûes aux vibrations des liaisons P-S et M-S. Comme dans les dithiophosphinates des métaux de transition [76] ces vibrations sont observées dans les régions 500 à 750 cm^{-1} et 200 à 400 cm^{-1} respectivement.

L'attribution des vibrations symétrique et asymétrique dans le groupement PS_2 a été faite de façon empirique, en comparant

les spectres des complexes avec ceux du sel et de l'acide de leur ligand. Ce critère a été complété en observant l'effet de la nature de l'ion central sur l'énergie des vibrations. En effet, on voit d'après les tableaux 7 à 9 que les différences d'énergie les plus significatives se trouvent dans les régions où l'on rencontre les bandes d'absorption des vibrations des liaisons M-S et P-S. Récemment, ont paru [77] les résultats de l'analyse en coordonnées normales du spectre du complexe $Ni[(EtO)_2PS_2]_2$. Les valeurs calculées pour ν_{asym} et ν_{sym} P-S justifient les attributions faites jusqu'à présent de façon empirique.

L'identification de l'énergie de vibration ν_{M-S} pour les complexes anioniques s'est révélée être triviale puisque dans la région concernée il n'y a apparition que d'une seule large bande par complexation.

Dans la figure 4, nous présentons les spectres infra-rouge de l'acide dicyclohexyldithiophosphinique (a) et celui du complexe $Pr[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$ (b).

Considérons dans le spectre de l'acide les trois régions de 2600 à 2400, de 800 à 600 et de 350 à 200 cm^{-1}. En solution, la présence du groupement S-H se traduit généralement par un pic étroit et intense vers 2580 cm^{-1}; dans notre cas, ce pic est élargi et déplacé à 2425 cm^{-1} à cause de la liaison intermoléculaire SH...S en phase condensée [78]. Les pics à 760 et 637 cm^{-1} sont dûs respectivement aux liaisons double et simple phosphore-soufre [76]. La troisième région de 350 à 200 cm^{-1} ne présente pas de pics d'absorption.

Dans le spectre du complexe, la bande à 2425 cm^{-1} a disparu, les pics à 760 et 637 cm^{-1} de l'acide sont remplacés par des absorptions à 613 cm^{-1} pour ν_{asym} P-S et à 552 cm^{-1} pour ν_{sym} P-S. Pour le sel d'ammonium du ligand ν_{asym} et ν_{sym} P-S sont respectivement à 610 et 551 cm^{-1}. Cette comparaison suggère

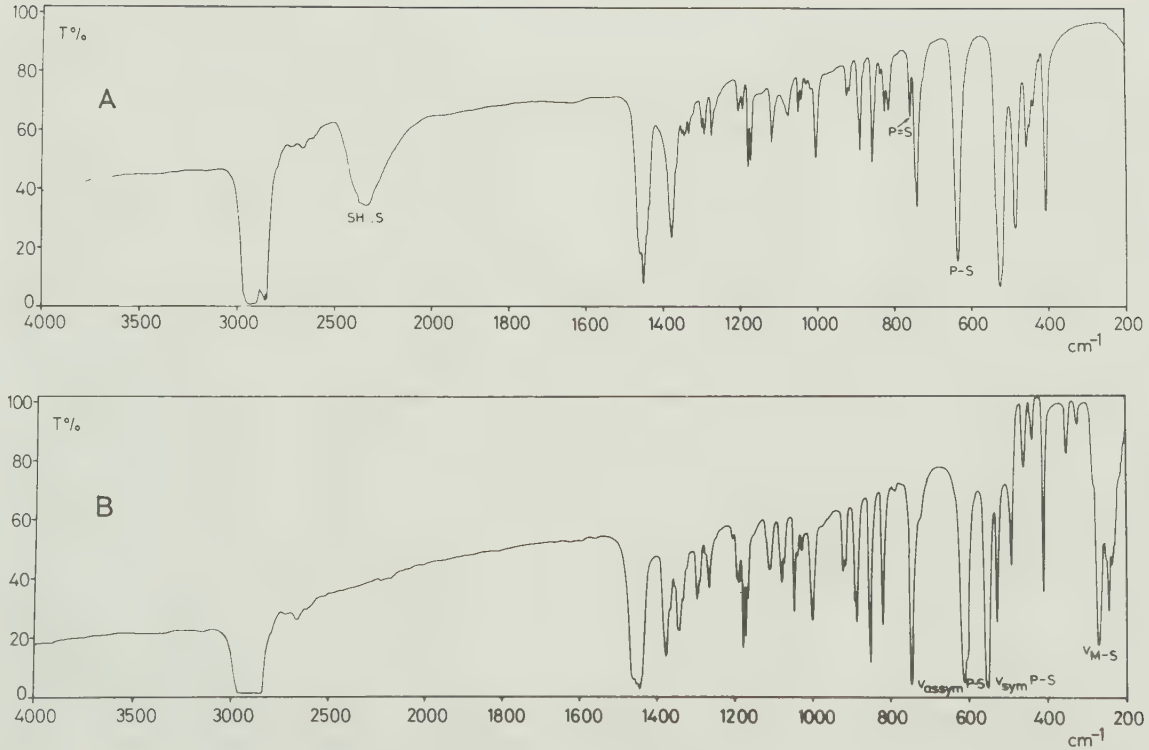

Figure 4 Spectres I.R. de A) $(C_6H_{11})_2PS_2H$ et B) $Pr[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

que les deux liaisons P-S l'une à caractère double et l'autre à caractère simple liaison de l'acide deviennent équivalentes par délocalisation des électrons π du système thiosphosphoryl par complexation. Ceci sera d'ailleurs démontré ultérieurement par la détermination des longueurs des liaisons P-S de ce complexe.

L'attribution de la vibration métal-soufre pour les complexes neutres n'est pas certaine. Dans la région 350 à 200 cm^{-1}, il y a apparition de quatre nouveaux pics par complexation. Nous avons attribué pour ν_{M-S} le pic à 271 cm^{-1} d'après la valeur de cette fréquence pour les complexes anioniques.

Tableau 10 Fréquences de vibration ν_{M-S} et ν_{P-S} en cm^{-1} dans les dithiophosphinates de praséodyme

Complexe	N.C.	ν_{M-S}	$\nu_{asym\ P-S}$	$\nu_{sym\ P-S}$
$[Ph_4As][Pr\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$	8	227	639	568,558
$[Ph_4As][Pr\{S_2P(OEt)_2\}_4]$	8	255	659	540
$Pr[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$	6	271	613,605	552

Les fréquences de vibration de la liaison P-S dépendent passablement de la nature des substituants sur le phosphore [76]. Pour les deux types de complexes avec le ligand dicyclohexyldithiophosphinate nous observons que ν_{P-S} varie en sens contraire de ν_{M-S}.

Nous avons observé que la région comprise entre 200 à 300 cm^{-1} est différente dans les spectres des complexes de Pr et de Nd d'une part et de Sm à Lu tris(dicyclohexyldithiophosphinate) d'autre part. Ce fait, ajouté à la différence de comportement chimique ainsi que de solubilité, nous a suggéré l'existence de deux séries isostructurales parmi ces complexes. L'insolubilité des composés des terres lourdes pourrait éventuellement être expliquée par une structure polymérique avec des groupements

dithiophosphinates faisant le pont entre les ions métalliques. Nous avons déterminé *les spectres de masse* des composés de Pr et de Sm. Dans les tableaux 11 et 12, nous indiquons les fragments les plus caractéristiques avec leur abondance relative.

Tableau 11 Spectre de masse du complexe $Pr[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

m/e	%	Attribution
924	3.4	PM
841	11.4	PM - C_6H_{11}
758	7.7	PM - $2C_6H_{11}$
675	3.5	PM - $3C_6H_{11}$
663	100.0	PM - $(C_6H_{11})_2PS_2$
580	11.1	PM - $(C_6H_{11})_2PS_2$,C_6H_{11}
497	20.3	PM - $(C_6H_{11})_2PS_2$,$2C_6H_{11}$
435	33.7	(PM -$(C_6H_{11})_2PS_2$,$2C_6H_{10}S$?)
261	6.2	$(C_6H_{11})_2PS_2$
141	22.9	Pr

Tableau 12 Spectre de masse du complexe $Sm[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

m/e	%	Attribution
935	3.6	PM
852	14.3	PM - C_6H_{11}
769	9.4	PM - $2C_6H_{11}$
674	100.0	PM - $(C_6H_{11})_2PS_2$
591	9.8	PM - $(C_6H_{11})_2PS_2$,C_6H_{11}
508	15.9	PM - $(C_6H_{11})_2PS_2$,$2C_6H_{11}$
446	17.1	(PM -$(C_6H_{11})_2PS_2$,$2C_6H_{10}S$?)
413	46.6	PM - $2(C_6H_{11})_2PS_2$
261	5.5	$(C_6H_{11})_2PS_2$

Ces résultats suggèrent que les deux espèces sont monomériques puisqu'il n'apparaît pas de pic avec un m/e supérieur à celui du pic moléculaire.

D'autre part, le pic qui correspond à la perte de deux ligands dans le complexe du Pr (m/e = 402) n'apparaît pas tandis qu'il est présent avec une grande intensité dans le spectre de celui de Sm (m/e = 413). Cette différence dans la fragmentation de ces complexes suggère encore l'existence de deux types de structures moléculaires.

Les diagrammes de poudre ont démontré l'existence de deux séries de complexes neutres isostructuraux; ceux de Pr et Nd d'une part et ceux de Sm à Lu et Y d'autre part.

Dans le but d'établir sans équivoque l'existence de la liaison Ln-S, nous avons déterminé *les structures moléculaires et cristallines* des complexes tris(dicyclohexyldithiophosphinate) de Pr et de Sm (cf. section 2.5) par diffraction des rayons X.

Dans le cristal du composé de Pr, chaque molécule est entourée par quatorze autres, dont les centres (atome de praséodyme) forment un dodécaèdre-rhomboïdal. Par contre, pour le complexe de Sm, chaque molécule n'a que douze voisins immédiats dont les centres forment un cubo-octaèdre.

Dans les deux complexes, l'ion métallique est entouré par six atomes de soufre qui occupent les sommets d'un prisme trigonal déformé. Ainsi, le nombre de coordination de six que nous proposions et qui est assez inhabituel pour les complexes des lanthanoïdes est définitivement prouvé.

Dans les figures 5 et 6, nous présentons la projection dans le plan perpendiculaire à l'axe pseudo-ternaire des deux molécules $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$ et $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$. Ces dessins ont été faits à l'aide du programme ORTEP [79]. Les longueurs des liaisons ainsi que les angles définis par elles sont indiqués dans les tableaux 13 et 14.

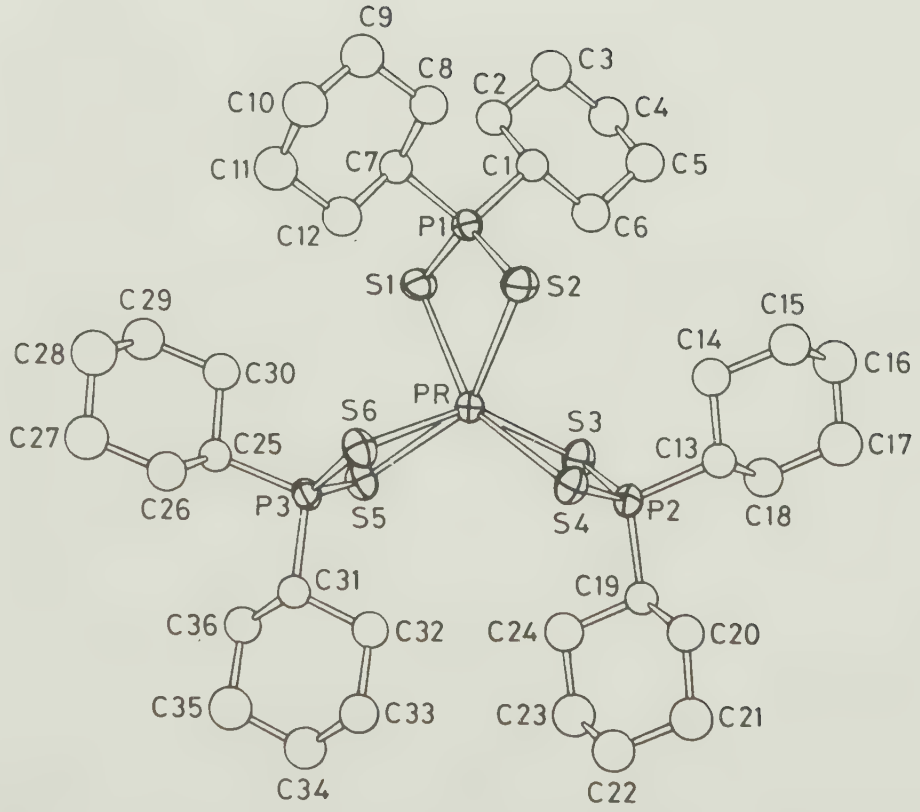

Figure 5 Projection de la molécule $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$ le long de l'axe pseudo-ternaire.

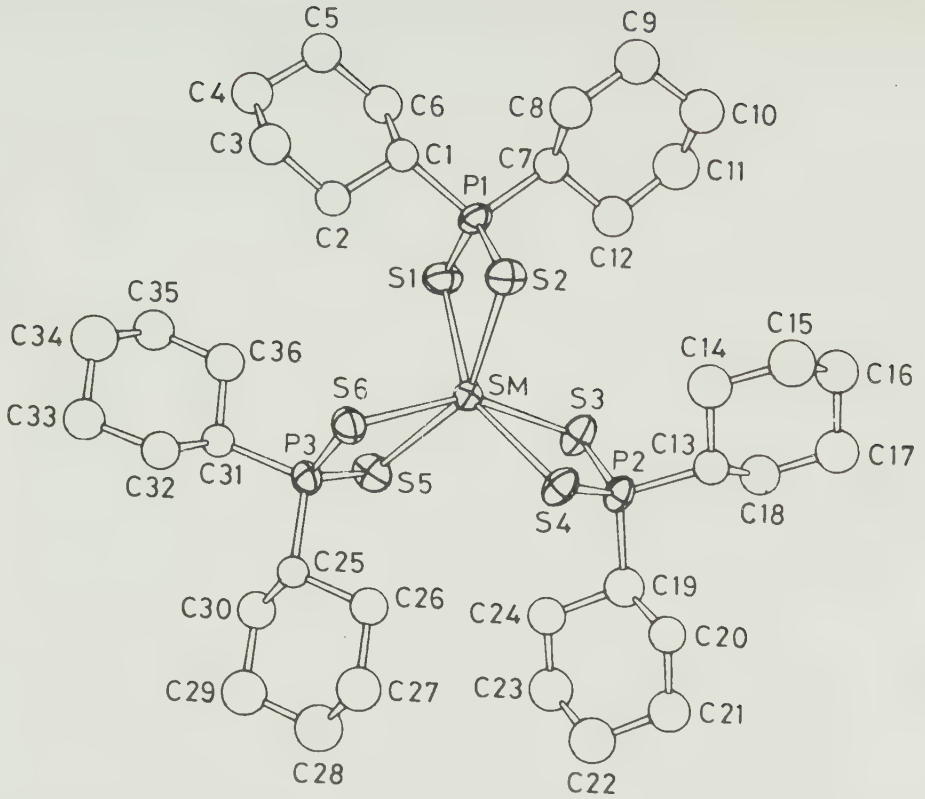

Figure 6 Projection de la molécule $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$ le long de l'axe pseudo-ternaire.

Tableau 13 Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) avec les déviations standards entre parenthèses pour le complexe $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$

Pr-S1	2.832(3)	S1-Pr-S2	72.56(9)	Pr-S6-P3	88.5(1)
Pr-S2	2.860(3)	S1-Pr-S3	105.04(9)	S1-P1-S2	113.1(2)
Pr-S3	2.833(3)	S1-Pr-S4	153.02(8)	S1-P1-C1	109.3(4)
Pr-S4	2.854(3)	S1-Pr-S5	86.15(9)	S1-P1-C7	107.4(4)
Pr-S5	2.877(3)	S1-Pr-S6	106.32(9)	S2-P1-C1	108.4(4)
Pr-S6	2.804(3)	S2-Pr-S3	110.59(9)	S2-P1-C7	110.7(4)
P1-S1	2.024(5)	S2-Pr-S4	82.94(9)	C1-P1-C7	107.8(4)
P1-S2	2.014(4)	S2-Pr-S5	151.71(9)	S3-P2-S4	113.0(2)
P1-C1	1.844(9)	S2-Pr-S6	95.40(9)	S3-P2-C13	109.7(4)
P1-C7	1.845(10)	S3-Pr-S4	72.83(9)	S3-P2-C19	108.4(4)
P2-S3	2.028(5)	S3-Pr-S5	92.52(10)	S4-P2-C13	109.4(4)
P2-S4	2.020(5)	S3-Pr-S6	144.00(8)	S4-P2-C19	109.0(4)
P2-C13	1.837(11)	S4-Pr-S5	120.62(8)	C13-P2-C19	107.1(5)
P2-C19	1.846(10)	S4-Pr-S6	86.72(9)	S5-P3-S6	112.5(2)
P3-S5	2.021(5)	S5-Pr-S6	72.50(9)	S5-P3-C25	109.8(5)
P3-S6	2.021(5)	Pr-S1-P1	87.5(1)	S5-P3-C31	110.6(4)
P3-C25	1.835(11)	Pr-S2-P1	86.9(1)	S6-P3-C25	109.9(4)
P3-C31	1.843(9)	Pr-S3-P2	87.2(1)	S6-P3-C31	107.5(4)
S1...S2	3.369(5)	Pr-S4-P2	86.8(1)	C25-P3-C31	106.5(4)
S3...S4	3.375(5)	Pr-S5-P3	86.5(1)		
S5...S6	3.359(5)				

Dans les groupements cyclohexyl, les longueurs des liaisons C-C varient entre 1,52(2) et 1,61(1)Å, tandis que les angles C-C-C varient entre 108,1(9) et 113,0(8)°.

Tableau 14 Longueurs des liaisons (Å) et angles (°) avec les déviations standards entre parenthèses pour $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$

Sm-S1	2,781(6)	S1-Sm-S2	74,5(2)	Sm-S6-P3	87,3(2)
Sm-S2	2,787(7)	S1-Sm-S3	89,9(2)	S1-P1-S2	113,1(3)
Sm-S3	2,785(6)	S1-Sm-S4	152,4(2)	S1-P1-C1	110,2(8)
Sm-S4	2,790(6)	S1-Sm-S5	90,6(2)	S1-P1-C7	108,5(8)
Sm-S5	2,790(7)	S1-Sm-S6	111,7(2)	S2-P1-C1	108,1(7)
Sm-S6	2,796(6)	S2-Sm-S3	111,8(2)	S2-P1-C7	109,0(6)
P1-S1	2,007(9)	S2-Sm-S4	90,8(2)	C1-P1-C7	107,7(9)
P1-S2	2,032(8)	S2-Sm-S5	152,5(2)	S3-P2-S4	112,5(3)
P1-C1	1,83 (2)	S2-Sm-S6	90,2(2)	S3-P2-C13	110,1(7)
P1-C7	1,82 (2)	S3-Sm-S4	73,8(2)	S3-P2-C19	109,0(9)
P2-S3	2,018(8)	S3-Sm-S5	90,6(2)	S4-P2-C13	109,2(8)
P2-S4	2,005(8)	S3-Sm-S6	153,0(2)	S4-P2-C19	109,7(8)
P2-C13	1,81 (2)	S4-Sm-S5	111,3(2)	C13-P2-C19	106,0(11)
P2-C19	1,85 (2)	S4-Sm-S6	91,1(2)	S5-P3-S6	112,0(4)
P3-S5	2,033(8)	S5-Sm-S6	73,7(2)	S5-P3-C25	108,4(7)
P3-S6	2,007(9)	Sm-S1-P1	86,5(2)	S5-P3-C31	110,0(7)
P3-C25	1,82 (2)	Sm-S2-P1	85,8(3)	S6-P3-C25	109,4(8)
P3-C31	1,83 (2)	Sm-S3-P2	86,8(2)	S6-P3-C31	109,8(8)
S1...S2	3,371(9)	Sm-S4-P2	86,9(2)	C25-P3-C31	107,0(10)
S3...S4	3,346(8)	Sm-S5-P3	87,0(3)		
S5...S6	3,349(9)				

Dans les groupements cyclohexyl, les longueurs des liaisons C-C varient entre 1,47(4) et 1,61(3)Å, tandis que les angles C-C-C varient entre 106(2) et 117(2)°.

Les atomes de Pr et de Sm se trouvent presque dans le plan défini par les trois atomes de phosphore, à 0,15 et 0,06 Å respectivement.

Les cycles chélates à quatre membres formés par l'atome métallique, les deux atomes de soufre et celui du phosphore sont tous planaires. Les angles formés par les normales à ces plans et la normale au plan formé par les trois atomes de phosphore sont indiqués dans le tableau 15.

Tableau 15 Angles entre les cycles Ln-S-P-S et le plan des trois atomes de phosphore

Plan	Angle(°)	Plan	Angle(°)
$Pr-S_1-P_1-S_2$	59,3	$Sm-S_1-P_1-S_2$	72,7
$Pr-S_3-P_2-S_4$	80,3	$Sm-S_3-P_2-S_4$	71,2
$Pr-S_5-P_3-S_6$	78,9	$Sm-S_5-P_3-S_6$	71,5

Le composé de Sm possède une symétrie trigonale presque parfaite, tandis que pour son analogue de Pr, l'angle formé par l'une des normales est très différent des deux autres ce qui diminue la symétrie.

Dans un prisme trigonal parfait, les sommets des deux triangles formant les faces supérieure et inférieure se trouvent en position éclipsés. La distorsion d'une telle géométrie peut s'exprimer par l'angle θ défini par les sommets correspondants des deux faces triangulaires.

Dans le cas du composé de Sm, l'axe ternaire est préservé et θ prend les valeurs de 26,3, 26,2, 26,8 ° pour les trois angles possibles. Pour le complexe de Pr, le calcul conduit à des valeurs de θ de 29,1, 16,8, 28,7 ° ce qui montre encore la distorsion de la symétrie trigonale. Cela est dû à la rotation supplémentaire de l'un des ligands autour de son axe secondaire qui est perpendiculaire à l'axe pseudo-ternaire de la molécule.

D'après les calculs faits par Kepert [44], l'énergie de répulsion ligand-ligand dans les complexes à trois ligands bidentés est une fonction du "bite" b (cf. section 1.1.5) de celui-ci. Il prédit que pour des valeurs de b plus petites que 1,3 , l'arrangement trigonal devrait être préféré. Pour le composé de Pr, l'angle θ moyen n'a pas une grande signification à cause de la distorsion secondaire que nous avons déjà indiquée. Par contre, pour son analogue de Sm θ moyen est égal à 26,4 ^{o} pour un "bite" de 1,20 . D'après la figure 6, on peut voir que la valeur calculée de θ pour ce "bite" varie entre 37 ^{o} et 40 ^{o} selon la valeur attribuée à n dans la loi de répulsion $U = Xr^{-n}$ où X est le paramètre de répulsion ligand-ligand qui dépend de la géomètrie du complexe et r est la distance métal-ligand.

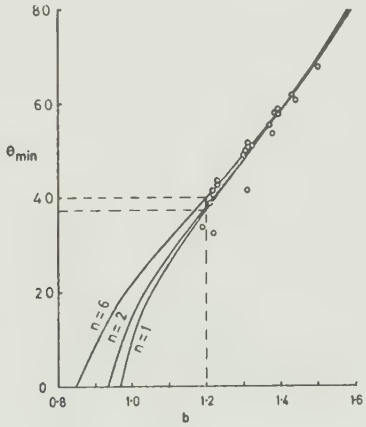

Figure 7 L'angle de distorsion θ pour lequel l'énergie de répulsion U est minimale, en fonction de b [44].

Il semble que pour de petits "bites", il faut admettre une valeur de n plus petite que un pour que θ_{calc} soit en accord avec θ_{obs}.

Les spectres d'absorption électronique en solution 1,2-dichloroéthane des complexes anioniques montrent une diminution de l'énergie des transitions f → f comparativement à celles des lanthanoïdes tripositifs en milieu aqueux. L'estimation globale, pour un complexe donné de l'amplitude du déplacement des bandes d'absorption vers le rouge a été faite en utilisant la relation [4]

$$\beta = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^{n} \frac{\nu i_{obs}}{\nu i_{aq}}$$

L'attribution des états spectroscopiques S'L'J' a été faite en comparant les spectres des complexes à ceux des chlorures hydratés des lanthanoïdes(III) dans l'eau et en utilisant les résultats des travaux de Carnall et col. [80] sur l'énergie et la force d'oscillateur des transitions f → f. Toutes les bandes d'absorption sauf celles du complexe de samarium ont pu être attribuées avec une bonne certitude d'après l'énergie de leur barycentre et leur force d'oscillateur. Dans le cas du composé de samarium, les bandes à haute énergie (23 à 26 kK) présentent un déplacement vers les grandes longueurs d'onde ainsi qu'une augmentation d'intensité considérables.Cet effet a aussi été observé pour les composés du samarium avec les dithiocarbamates [63, 75].

Dans les tableaux 16 à 24, nous présentons l'énergie (ν_{obs}) et la force d'oscillateur (P_{obs}) des transitions f → f pour ces complexes ainsi que la valeur de ces paramètres pour l'ion de lanthanoïde en milieu $HClO_4$-$DClO_4$ [80]. La force d'oscillateur observée est corrigée de la contribution dûe au mécanisme dipôle magnétique qui est calculée d'après $P_{md} = P'\eta$. Les valeurs de P' sont tabulées dans la référence 80 et l'indice de réfraction de la solution est assumé être égal à celui du solvant soit $\eta = 1{,}444$. Les transitions qui sont admises êtres hypersensitives sont signalées par un astérisque [18].

Tableau 16 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Pr\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	ν_c(cm^{-1})	ν_{aq}(cm^{-1})	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^1D_2$*	16530	16840	310	0,982	3,63	3,08
$^3P_0$	20180	20750	570	0,973	3,80	2,54
$^3P_1$	20810	21300	490	0,977	9,42	7,63
$^1I_6$	21150	21500	350	0,984		
$^3P_2$*	21930	22520	590	0,974	16,52	15,06

β = 0,978

Tableau 17 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Nd\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	ν_c(cm^{-1})	ν_{aq}(cm^{-1})	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^4F_{3/2}$	11330	11460	130	0,989	2,99	2,56
$^4F_{5/2}$	∿12070	12480	∿410	∿0,967	11,72	8,84
$^2H_{9/2}$	12360	12590	230	0,982		
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	13250	13500	250	0,982	11,30	8,90
$^4F_{9/2}$	14530	14700	170	0,988	0,87	0,65
$^2H_{11/2}$	15800	15870	70	0,996	0,28	0,15
$^4G_{5/2}$*	16780	17300	520	0,970	56,90	9,34
$^2G_{7/2}$*	16990	17460	470	0,973		
$^4G_{7/2}$*	18770	19160	390	0,980	8,43	7,01
$^4G_{9/2}$	19250	19550	300	0,985	5,60	
$^2K_{15/2}$	20800	21000	200	0,990	3,06	2,33
$^2G_{9/2}$, $(^2D^2F)_{3/2}$	21020	21300	280	0,987		
$^4G_{11/2}$	21440	21650	210	0,990		
$^2F_{1/2}$	23040	23250	210	0,991	0,80	0,52
$^2D_{5/2}$	23610	23900	290	0,988	0,16	
$^4D_{3/2}$	27580	28300	720	0,975	23,13	9,42
$^4D_{5/2}$	28000	28500	500	0,982		
$^4D_{1/2}$	28180	28850	670	0,977		

β = 0,983

Tableau 18 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Sm\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	ν_c(cm^{-1})	ν_{aq}(cm^{-1})	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^4G_{5/2}$	17780	17900	120	0,993	0,02	0,03
$^4F_{3/2}$	18770	18900	130	0,993	0,13	0,009
$^4G_{7/2}$	19910	20050	140	0,993	0,20	0,52
$^4M_{15/2}$	20440	20800	360	0,983	2,44	1,53
$^4I_{11/2}$	20820	21100	280	0,987		
$^4I_{13/2}$	21420	21600	180	0,992	1,40	0,68
$^4F_{5/2}$	22040	22200	160	0,993	0,42	0,03
$^4G_{9/2}$	22640	22700	60	0,997	∿1,24	0,39
$(^6P,^4P)_{5/2}$	23360	24050	690	0,971	9,46	-
$^6P_{3/2}$	24020	24950	930	0,962	37,43	-
$^6P_{7/2}$*	25790	26750	960	0,964	31,30	-

β = 0,984

Tableau 19 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Dy\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	ν_c(cm^{-1})	ν_{aq}(cm^{-1})	Δ_ν	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^6F_{5/2}$	12270	12400	130	0,990	3,01	1,55
$^6F_{3/2}$	13070	13250	180	0,986	0,24	0,33
$^4F_{9/2}$	20930	21100	170	0,992	0,26	0,21
$^4I_{15/2}$*	21960	22100	140	0,994	0,84	0,44
$^4G_{11/2}$*	23230	23400	170	0,993	0,77	0,16
$^4F_{7/2}$, $^4I_{13/2}$	25540	25800	260	0,990	4,99	2,38
$^4K_{17/2}$	26120	26400	280	0,989		
$^4M_{19/2}$, $(^4D,^4P)_{3/2}$, $^6P_{5/2}$	27100	27400	300	0,989	3,87	2,85
$^6P_{7/2}$	28150	28550	400	0,986	7,99	4,36

β = 0,990

Tableau 20 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Ho\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	ν_c (cm^{-1})	ν_{aq} (cm^{-1})	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^5F_5$	15360	15500	140	0,991	6,52	3,76
$^5S_2, ^5F_4$	18380	18500	120	0,994	7,18	5,23
$^5F_3$	20430	20600	170	0,992		
$^5F_2$	20870	21100	230	0,990	4,62	3,21
$^3K_8$	21200	21370	170	0,992		
$^5G_6$*	21890	22100	210	0,991	51,56	6,00
$(^5G, ^3G_5)$	23690	23950	260	0,990	11,32	3,14
$^5G_4$	25610	25800	190	0,993		
$^3K_7$	26020	26200	170	0,994	2,50	1,06
$(^5G, ^3H)_5, ^3H_6$*	27510	27700	190	0,993	16,88	3,24

β = 0,992

Tableau 21 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Er\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	ν_c (cm^{-1})	ν_{aq} (cm^{-1})	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^4I_{9/2}$	12350	12400	50	0,996	1,54	0,29
$^4F_{9/2}$	15170	15250	80	0,995	4,26	2,55
$^4S_{3/2}$	18260	18350	90	0,995	0,80	0,66
$^2H_{11/2}$*	18960	19150	190	0,995	17,23	2,89
$^4F_{7/2}$	20370	20450	80	0,996	3,88	2,27
$^4F_{5/2}$	22030	22100	70	0,997	1,51	1,25
$^4F_{3/2}$	22420	22500	80	0,996		
$(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$	24430	24550	120	0,995	1,65	0,80
$^4G_{11/2}$*	26160	26400	240	0,991	40,21	5,92
$^4G_{9/2}$	27170	27400	230	0,992	7,78	2,66
$^2G_{7/2}$	27680	28000	320	0,989		

β = 0,994

Tableau 22 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Tm\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$\nu_c(cm^{-1})$	$\nu_{aq}(cm^{-1})$	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^3H_4$*	12530	12700	170	0,987	6,55	2,12
$^3F_3$	14400	14500	100	0,993	6,46	3,91
$^3F_2$	15000	15100	100	0,993		
$^1G_4$	21250	21350	100	0,995	2,84	0,71
$^1D_2$	27400	28000	600	0,975	12,13	2,38

β = 0,989

Tableau 23 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Pr\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$

S'L'J'	$\nu_c(cm^{-1})$	$\nu_{aq}(cm^{-1})$	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^1D_2$*	16580	16840	260	0,985	3,19	3,08
^3P_o	20240	20750	510	0,975	4,58	2,54
$^3P_1$	20860	21300	440	0,973	9,88	7,63
$^1I_6$	20920	21500	580	0,973		
$^3P_2$*	21990	22520	530	0,977	14,30	15,06

β = 0,977

Tableau 24 Transitions f → f dans le complexe $[Ph_4As][Nd\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$

S'L'J'	$\nu_c(cm^{-1})$	$\nu_{aq}(cm^{-1})$	$\Delta\nu$	β_i	$P_{obs}10^6$	$P_{aq}10^6$
$^4F_{3/2}$	11300	11460	160	0,986	3,06	2,56
$^4F_{5/2}$	∿12030	12480	∿450	∿0,964	12,06	8,84
$^2H_{9/2}$	12340	12590	250	0,980		
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	13270	13500	230	0,983	9,41	8,90
$^4F_{9/2}$	14560	14700	140	0,991	0,76	0,65
$^2H_{11/2}$	15840	15870	30	0,998	0,26	0,15
$^4G_{5/2}$*	16780	17300	520	0,970	73,24	9,34
$^2G_{7/2}$*	16980	17460	480	0,973		

Tableau 24 (suite)

$^4G_{7/2}$*	18740	19160	420	0,978	9,42	7,01
$^4G_{9/2}$	19230	19550	320	0,984	5,79	
$^2K_{15/2}$	20820	21000	180	0,991		
$^2G_{9/2}$,(^2D,^2P)$_{3/2}$	21050	21300	250	0,998	2,92	2,33
$^4G_{11/2}$	21480	21650	170	0,992		
$^2P_{1/2}$	23030	23250	220	0,991	0,92	0,52
$^2D_{5/2}$	23680	23900	220	0,991	0,09	
$^4D_{3/2}$	27620	28300	680	0,976		
$^4D_{5/2}$	28020	28500	480	0,983	26,54	9,42
$^4D_{1/2}$	28220	28850	630	0,978		

β = 0,984

Plusieures remarques peuvent être faites à propos de ces données.

a) La valeur du paramètre β est peu influencée par la nature des substituants du phosphore. En ce qui concerne l'intensité des bandes, elle est du même ordre de grandeur pour les deux types de complexes anioniques sauf pour la transition hypersensitive $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ du néodyme où il y a une différence importante.

b) L'intensité des bandes "normales" (par opposition à celles appelées hypersensitives) pour ces complexes est environ trois fois supérieure à celle de l'ion en milieu aqueux, tandis que les bandes hypersensitives présentent des forces d'oscillateur jusqu'à neuf fois supérieures. Des résultats similaires ont déjà été observés avec les dithiocarbamates des lanthanoïdes [75].

c) On observe que le rapport P_{obs}/P_{aq} pour une terre donnée est le plus grand pour une transition hypersensitive, mais certaines bandes normales présentent aussi une augmentation

d'intensité du même ordre de grandeur. Parmi ces transitions, nous n'avons choisi que celles qui ont une intensité relativement importante pour diminuer l'influence de l'erreur relative des mesures.

Tableau 25 Transitions subissant une grande variation de leur force d'oscillateur

Ln	Transition	P_{obs}/P_{aq}	U_2	U_4	U_6
Pr	$^3H_4 \rightarrow {}^3P_o$	1,50	0	0,1728	0
Nd	$^4I_{9/2} \rightarrow {}^4D_{1/2}$	2,50	0,0001	0,5111	0,0445
Sm	$^6H_{5/2} \rightarrow {}^6P_{3/2}$	9,75	$\sim$0	0,1684	0
Er	$^4I_{15/2} \rightarrow {}^4I_{9/2}$	5,31	0	0,1733	0,0099
Tm	$^3H_6 \rightarrow {}^1D_2$	5,10	0	0,3156	0,0928

Les valeurs de $U_\lambda = (\psi J||U^{(\lambda)}||\psi' J')^2$ sont prises de la référence [80].

Nous remarquons que pour ces transitions, l'opérateur U_2 est presque toujours nul et que l'intensité observée provient surtout de l'opérateur U_4.

d) Les β_i les plus petits sont observés pour les transitions hypersensitives, ainsi que pour les bandes normales présentant une augmentation de leur force d'oscillateur du même ordre de grandeur que celles-ci. Cela suggère une corrélation dans l'origine de ces deux effets.

e) L'effet néphélauxétique diminue avec l'augmentation de la charge nucléaire effective le long de la série des lanthanoïdes, exception faite du thulium.

f) Un grand nombre de travaux ont été consacrés à la force d'oscillateur de la bande hypersensitive $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}, {}^2G_{7/2}$ du néodyme. La comparaison de l'intensité de cette bande d'absorption pour différents composés fait apparaître que les ligands donneurs par le soufre sont ceux qui augmentent le plus

la probabilité de cette transition.

Tableau 26 Force d'oscillateur de la transition $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ de Nd(III)

Composé	P.10^6	Références
$Nd(ClO_4)_3$ dans H_2O	8,3	[80]
$Nd(ClO_4)_3$ dans $H_2O(HClO_4\text{-}DClO_4)$	9,34	[80]
$Nd(EDTA)^-$ dans H_2O	16,92	[81]
$Nd(NO_3)_3$ dans éthyl-acétate	28,9	[80]
$Nd(NO_3)_3$ dans T.B.P.	30,60	[82]
$Nd(dip)_2Cl_3$ dans CH_3OH	9,14	[68]
$Nd(dimp)_2Cl_3$ dans CH_3OH	10,16	[68]
$NdCl_3 \cdot 6H_2O + 2phen.H_2O$ dans CH_3OH	12,61	[68]
$Nd(SDBM)_4 \cdot pipH$ dans acétone	140,5	[57]
$Nd(S_2CNEt_2)_4^-$ dans CH_3CN	105,0	[75]
$Nd(SDBM)_3 \cdot phen$ dans acétone	89,5	[57]
$Nd[S_2P(C_6H_{11})_2]_4^-$ dans $C_2H_4Cl_2$	73,24	-
$Nd(SDBM)_3 \cdot dip$ dans acétone	57,4	[57]
$Nd[S_2P(OEt)_2]_4^-$ dans $C_2H_4Cl_2$	56,90	-

T.B.P. = tributhylphosphate, dip = 2,2'-dipyridyl, dimp = diméthyl-dipyridyl, phen = o-phénanthroline, S.D.B.M. = monothiodibenzoylméthane, pipH = piperidine.

g) Nous avons fait une comparaison similaire sur l'effet néphélauxétique pour différents composés du néodyme.

Tableau 27 Paramètre néphélauxétique pour des composés de Nd(III)

Ligand(n)	β	Références
$NdCl_3$ dans T.B.P.	0,996	[83]
$NdCl_3$ dans MeOH	0,994	[83]
oxalate(2)	0,991	[83]
éthylacétoacétate(2)	0,991	[84]
benzoylméthide(3)	0,989	[83]
phtalate(2)	0,989	[83]
naphthalate(2)	0,987	[83]
$(EtO)_2PS_2$(4)	0,985	-
$NdCl_3$ anhydre	0,984	[83]
$(C_6H_{11})_2PS_2$(4)	0,984	-
Et_2NCS_2(4)	0,983	[75]
terpyridyl(1)	0,982	[83]
$^iBu_2NCS_2$(4)	0,982	[63]
dipyridyl(2)	0,981	[83]
Me_2PS_2(4)	0,981	[85]
Nd_2O_3	0,974	[83]
$(C_6H_{11})_2PS_2$(3)	0,973	-

n = nombre de ligands dans le complexe

Malgré que la variation de β d'un complexe à l'autre est petite, et que la symétrie, le nombre de coordination et la distance métal-ligand influencent la valeur de ce paramètre, qualitativement, il se révèle que les ligands donneurs par le soufre provoquent un grand effet néphélauxétique sur les électrons f.

L'équation de Judd [16] permet le calcul de la force d'oscillateur P d'une transition f → f à caractère électrique dipolaire induit, en fonction de trois paramètres T_λ.

$$P = \sum_\lambda T_\lambda \sigma(1^n\psi J||U^{(\lambda)}||1^n\psi' J')^2 \qquad (1)$$

A cause de la grande difficulté de calculer les T_λ directement, ceux-ci sont généralement déterminés en les traitant comme des paramètres qui permettent d'ajuster la force d'oscillateur observée en fonction de l'énergie et de l'opérateur reliant l'état initial à l'état final de la transition f → f (cf. équation 1). Par ailleurs, il a été montré [86] que l'opérateur tensoriel est peu sensible à l'environnement de l'ion ce qui permet l'utilisation des valeurs de U_λ calculées par Carnall et col [80] pour l'ion de lanthanoïde en milieu aqueux. La différence entre la force d'oscillateur observée et calculée s'exprime par

$$\text{R.M.S.} = \left(\frac{\text{Somme des carrés des déviations}}{\text{Nombre des transitions -3}}\right)^{1/2}$$

Les paramètres T_λ que nous avons ainsi évalués sont donnés dans le tableau 28.

Tableau 28 Paramètres T_λ des complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2PR_2\}_4]$*

Ln	R	$T_2 \cdot 10^8 (s^{-1})$	$T_4 \cdot 10^8 (s^{-1})$	$T_6 \cdot 10^8 (s^{-1})$
Pr	EtO	0,400±0,719	0,122±0,025	0,513±0,046
Nd	EtO	0,251±0,005	0,147±0,004	0,121±0,007
Sm	EtO	0,010±1,191	0,930±0,013	0,274±0,053
Dy	EtO	-0,040±0,080	0,053±0,002	0,065±0,003
Ho	EtO	0,106±0,007	0,089±0,010	0,023±0,010
Er	EtO	0,126±0,008	0,050±0,011	0,021±0,011
Tm	EtO	0,142±0,028	0,138±0,010	0,002±0,005
Pr	C_6H_{11}	0,400±0,628	0,142±0,021	0,433±0,040
Nd	C_6H_{11}	0,337±0,007	0,169±0,006	0,100±0,010

* Les P_{obs} et P_{calc} sont donnés dans l'annexe 1.

La déviation pour certains de ces paramètres est du même ordre de grandeur que leur valeur surtout ceux avec $\lambda = 2$. Ceci provient en partie de notre évaluation de la force d'oscillateur des transitions qui n'est qu'approximative. D'autre part, l'une des règles de sélection de ces transitions est que $\Delta J<\lambda$. Il s'ensuit que le paramètre T_2 sera moins bien défini que T_4 et T_6 puisqu'il y a moins de transitions avec $\Delta J<2$ que $\Delta J<4$ et $\Delta J<6$. Les valeurs de T_2 pour les complexes de Pr, de Sm et de Dy sont très mal définies.

Nous avons indiqué dans la section 1.1.2 que les approximations introduites dans l'équation de Judd pour la simplifier, la rendent inadéquate pour le cas particulier des composés de praséodyme. D'autre part, le paramètre T_2 que nous avons calculé pour les complexes anioniques de cet ion n'a pas une grande signification puisque la plus grande contribution à ce paramètre provient de la transition $^3H_4 \rightarrow {}^3F_4, {}^3F_3$ qui est en dehors de la région que nous avons pu mesurer [17].

Pour le complexe de Sm, nous avons déjà signalé que les transitions de la région 23 à 26 kK sont beaucoup plus intenses de ce que l'on pourrait s'attendre; cela pourrait provenir de mécanismes autres que électrique dipolaire. Des valeurs négatives de T_2 pour des composés de Dy ont également été obtenues par un autre auteur [87], bien que d'après la théorie de Judd, les paramètres T_λ ne peuvent avoir que des valeurs positives.

Nous avons calculé les paramètres T_λ des lanthanoïdes tripositifs en milieu aqueux d'après les valeurs de P_{obs} et ν_{obs} données par Carnall et col [80] dans les régions que nous avons mesurées. Les rapports T_2 complexe/T_2aq. sont toujours plus grands que un (sauf pour le Dy) et les rapports de T_2 sont plus grands que ceux des T_4 qui eux sont plus grands que ceux des T_6. D'après ces résultats, il apparaît que la sensibilité à l'environnement suit l'ordre $T_2 > T_4 > T_6$. Cette séquence est d'ailleurs confirmée par tous les résultats obtenus à ce jour.

Une brusque variation du paramètre T_2 peut s'interpréter par un changement de la symétrie du complexe. Dans la figure 8, nous avons porté le paramètre T_2 des complexes tétrakis(di-éthoxydithiophosphinate) de Ln en fonction du nombre d'électrons 4f. D'après les diagrammes de poudre, ces complexes sont isostructuraux en phase solide.

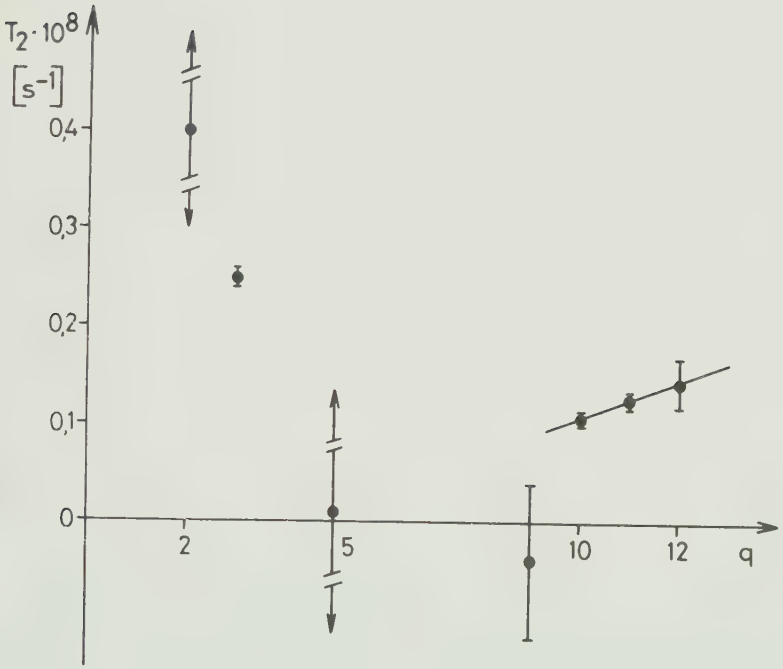

Figure 8 Variation des paramètres T_2 des complexes $Ln[S_2P(OEt)_2]^-$ en fonction de q

Les paramètres T_2 des terres légères sont très mal définis à l'exception de celui du complexe de Nd. La figure 7 suggère qu'en solution il doit y avoir deux séries de complexes, le changement de la symétrie intervenant avec Ln = Ho. Ce résultat a par ailleurs été confirmé par RMN de ^{1}H et de ^{31}P [88].

Les spectres d'absorption électronique des complexes tris(dicyclohexyldithiophosphinate) de Ln ont été calculés d'après leur spectre de réflectance en phase solide en utilisant la relation de Kubelka-Munk [89]. L'attribution des bandes a été faite de la même façon que pour les complexes anioniques (cf. annexe 2). Dans l'ensemble, on retrouve les mêmes caractéristiques que pour les spectres des complexes anioniques, surtout en ce qui concerne la relation entre l'énergie et la probabilité des transitions. Dans le tableau 29, nous indiquons les paramètres néphélauxétiques β de ces complexes (la référence étant toujours l'énergie des transitions en milieu aqueux).

Tableau 29 Paramètres néphélauxétiques des complexes $Ln[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

Ln	β	Ln	β	Ln	β	Ln	β
Pr	0,972	Sm	0,968	Ho	0,987	Tm	0,980
Nd	0,973	Dy	0,990	Er	0,991		

La variation de ce paramètre avec le numéro atomique est assez irrégulière, mais on remarque une augmentation significative de l'effet néphélauxétique vis-à-vis des complexes anioniques. Cela est certainement dû à une plus grande interaction métal-ligand avec la diminution du nombre de coordination et de la distance Ln-S [90].

3.2 Transfert électronique dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes(III)

Contrairement au cas des complexes des métaux de transition où les exemples de spectres de transfert de charge sont nombreux et connus depuis les années cinquante [92], l'étude et l'interprétation de ces bandes d'absorption dans les complexes des lanthanoïdes n'a vraiment débuté que vers les années soixante. La raison principale de cela réside dans la grande stabilité des lanthanoïdes au degré d'oxydation +3. Jørgensen [60] a étudié les spectres de transfert de charge des bromures de Sm, Eu, Tm, Yb tripositifs dans l'éthanol anhydre. Il a attribué les larges bandes d'absorption de la région 30-45 kK à un transfert de charge de l'orbitale moléculaire pleine la plus énergétique, essentiellement localisée sur le ligand, vers les orbitales 4f du métal. L'énergie de la première bande de transfert de charge suit la séquence Eu(III) < Yb(III) < Sm(III) < Tm(III). La variation irrégulière et relativement importante de cette énergie en fonction du nombre d'électrons q de la configuration $4f^q$ s'explique en tenant compte de l'énergie d'appariement électronique.

Ce calcul a par la suite été développé par Nugent et col [92] qui ont abouti à une relation qui permet de linéariser l'énergie de la transition σ_{obs} en fonction de q.

$$\sigma_{obs} = W_1 + q\,(E\text{-}A')_1 - F(q) \qquad (2)$$

Dans cette relation, F(q) contient les termes non linéaires en Z et est une fonction des nombres quantiques principaux S,L,J des deux configurations $4f^q$ et $4f^{q+1}$, des paramètres de répulsion interélectroniques E^1 et E^2 de Racah ainsi que de la constante de couplage spin-orbite. Ces paramètres F(q), appelés aussi énergies de linéarisation, ont été calculés à partir des transitions intra f → f et sont tabulés dans la référence [92].

Le terme W représente l'énergie corrigée de la bande de transfert de charge pour q=0. Le paramètre E exprime l'accroissement de la charge nucléaire effective avec l'augmentation de Z, tandis que A' tient compte de la répulsion interélectronique provenant via le paramètre E^o. L'équation (2) montre que l'énergie de la bande de transfert de charge, corrigée par l'énergie de linéarisation, conduit à l'équation d'une droite en fonction de q. Les termes W et (E-A') sont traités comme des paramètres empiriques déterminés par l'ajustement des données expérimentales.

Les dithiophosphinates sont des ligands fortement réducteurs. On peut donc s'attendre à ce que leurs complexes avec les lanthanoïdes les plus réductibles présentent des bandes de transfert de charge dans une région où l'absorption dûe au ligand n'intervient pas. Effectivement, les complexes d'Eu(III) et de Yb(III) sont respectivement rouge et jaune à cause d'un transfert électronique dans le visible.

Nous avons enregistré les spectres de transfert de charge des complexes tétrakis(diéthoxydithiophosphinate) de Ln en solution 1,2-dichloroéthane (complexes anioniques) avec Ln = Sm, Eu, Tm, Yb et tris(dicyclohexyldithiophosphinate) de Ln en phase solide (complexes neutres) avec Ln = Sm, Eu, Yb.

L'énergie de la première bande de transfert de charge (σ_{obs}), la valeur corrigée (σ_1) ainsi que l'énergie de linéarisation F(q) sont données dans le tableau 30 (1V = 8,06547 kK).

Tableau 30 Energie de transfert de charge des complexes anioniques et neutres

			$[(EtO)_2PS_2]_4LnPh_4As$			$[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Ln$		
Ln	q	F(q) (V)	σ_{obs}(kK)	σ_{obs}(V)	σ_1(V)	σ_{obs}(kK)	σ_{obs}(V)	σ_1(V)
Sm	5	-0,74	33,51	4,15	3,41	31,50	3,91	3,17
Eu	6	-0,32	24,10	2,99	2,67	22,20	2,75	2,43
Tm	12	-7,54	36,94	4,58	-2,96	-	-	-
Yb	13	-7,17	28,01	3,47	-3,70	26,82	3,33	-3,85

La fonction $\sigma_1 = f(q)$ s'exprime par les droites :

Complexes anioniques : $\sigma_1 = 8{,}0144+q(-0{,}9066)$ bb'=0,9993 fig.9 (trait plein)

Complexes neutres : $\sigma_1 = 7{,}6538+q(-0{,}8838)$ bb'=0,9996 fig.10 (trait plein)

D'autre part, il est évident que les valeurs de σ_{obs} pour un ligand donné est en relation avec le potentiel d'oxydo-réduction E_o(II-III) de l'aquo ion. Ces potentiels, corrigés par l'énergie de linéarisation F(q), suivent en fonction de q une relation similaire à (2)

$$E_o(II\text{-}III) = W_2 + q\,(E\text{-}A')_2 - F(q) \qquad (3)$$

Les potentiels E_o(II-III) mesurés et linéarisés de ces ions sont donnés dans le tableau 31.

Tableau 31 Potentiels rédox E_o(II-III) mesurés et linéarisés

Ln	q	$E_o(II\text{-}III)^*_{mes}$ (V)	$E_o(II\text{-}III)_1$ (V)
Sm	5	1,55	0,81
Eu	6	0,35	0,03
Tm	12	2,30	-5,24
Yb	13	1,15	-6,02

* réf. [92]

L'équation (3) conduit à la droite

$$E_o(II\text{-}III)_1 = 5{,}158+q(-0{,}8626) \quad bb'=0{,}9998 \qquad \text{fig.9,10 (traitillé)}$$

L'intérêt principal de cette droite réside dans le fait qu'elle permet d'évaluer avec une bonne précision le potentiel rédox E_o(II-III) de tous les lanthanoïdes [92].

On peut remarquer que les pentes des droites $\sigma_1 = f(q)$ d'une part et $E_o(II\text{-}III)_1 = f(q)$ d'autre part, ne diffèrent que très légèrement. Cette différence exprime l'effet dû à la complexation. Il s'ensuit qu'en corrigeant l'énergie de la bande de transfert de charge par la quantité $q \cdot \Delta_{2-1}(E\text{-}A')$ on peut la

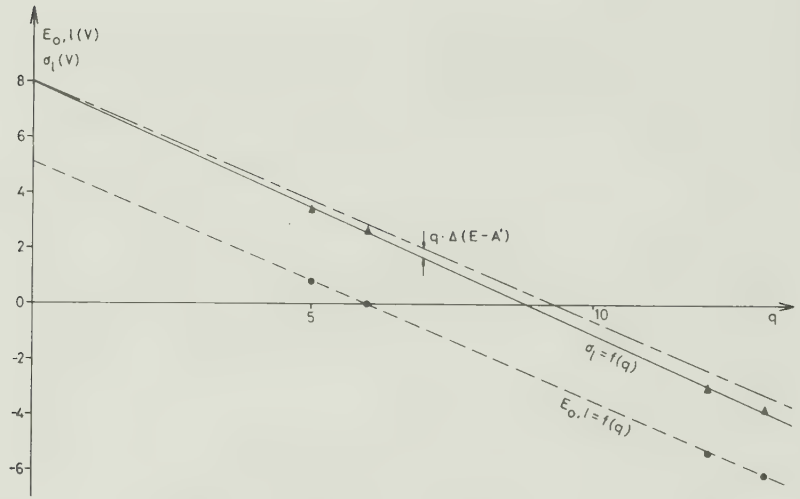

Figure 9 L'énergie linéarisée de la première bande de transfert de charge des complexes anioniques en fonction de q (trait plein). Le potentiel rédox E_o(II-III) linéarisé en fonction de q (traitillé)

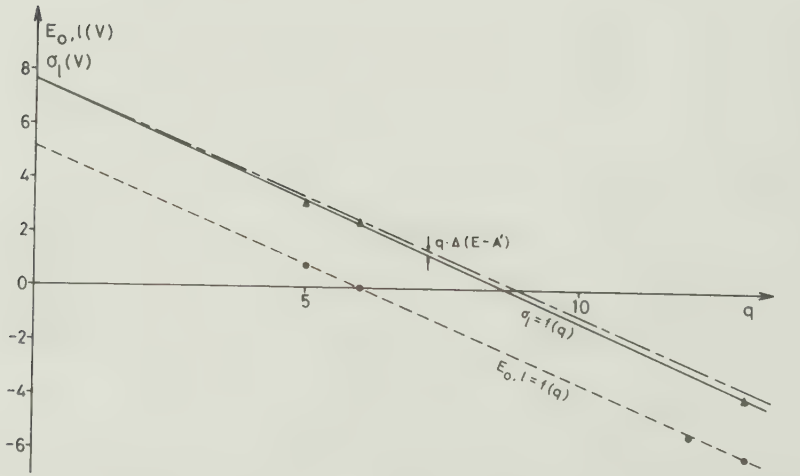

Figure 10 L'énergie linéarisée de la première bande de transfert de charge des complexes neutres en fonction de q (trait plein). Le potentiel rédox E_o(II-III) linéarisé en fonction q (traitillé)

relier par une fonction linéaire au potentiel rédox (on peut négliger l'énergie de linéarisation F(q) puisqu'elle contribue également aux deux termes de l'équation).

Tableau 32 Energies σ_{obs} et σ_{cor} (V) de la première bande de transfert de charge

		$[(EtO)_2PS_2]_4LnPh_4As$			$[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Ln$		
Ln	q	σ_{obs}(V)	$q\cdot\Delta_{2-1}$(E-A')	σ_{cor}(V)	σ_{obs}(V)	$q\cdot\Delta_{2-1}$(E-A')	σ_{cor}(V)
Sm	5	4,15	0,22	4,37	3,91	0,10	4,01
Eu	6	2,99	0,26	3,25	2,75	0,12	2,87
Tm	12	4,58	0,53	5,11	-	-	-
Yb	13	3,47	0,57	4,04	3,33	0,26	3,59

Les droites $E_o(II\text{-}III)_{mes}=f(\sigma_{cor})$ pour les complexes anioniques et neutres sont respectivement définies par les équations 4a et 4b, (figure 11).

$$E_o(II\text{-}III) = -3,079+1,053\sigma_{cor} \quad bb'=0,9993 \qquad (4a)$$

$$E_o(II\text{-}III) = -2,679+1,059\sigma_{cor} \quad bb'=0,9985 \qquad (4b)$$

Cette dernière équation nous permet de calculer l'énergie de la première bande de transfert de charge dans le complexe neutre du thulium connaissant le potentiel rédox $E_o(II\text{-}III)$ de Tm soit $\sigma_{cor}(Tm)$ = 4,70 V et $\sigma_{obs}(Tm)$ = 4,46 V.

On constate, dans la figure 11, que les deux droites parallèles $E_o(II\text{-}III)_{mes}=f(\sigma_{cor})$ pour les complexes anioniques et neutres présentent un déplacement de 0,4 V. Le sens et d'une façon qualitative l'amplitude de ce déplacement pourraient s'expliquer de deux façons.

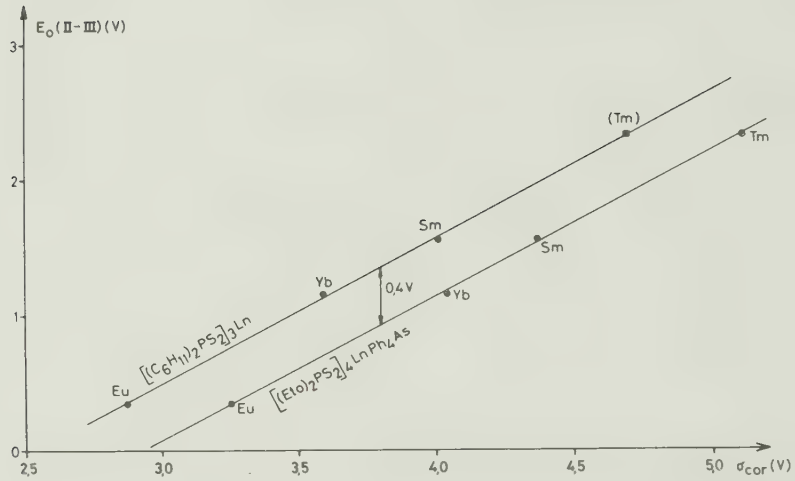

Figure 11 Le potentiel rédox E_o(II-III) en fonction de l'énergie corrigée de la première bande de transfert de charge

Nous avons vu (cf. section 3.1) que les complexes neutres présentent un effet néphélauxétique supérieur à celui des complexes anioniques. Dans la mesure où cet effet est lié à une contribution covalente dans la liaison M-S, celle-ci doit être plus grande pour les complexes neutres. L'effet de cette contribution covalente est de stabiliser le degré d'oxydation +3. Cela conduit à une énergie de transfert de charge plus grande pour les complexes neutres donc contraire à l'expérience. L'explication de cette contradiction apparente se trouve dans l'effet de séparation de charge [93]. En effet, l'attraction électrostatique entre l'électron transféré et le trou positif qu'il laisse conduit à une stabilisation proportionnelle à -1/r du degré d'oxydation +2 où r est la distance en Å séparant le métal du ligand. La distance Pr-S dans le complexe neutre est de 2,84 Å tandis que cette distance dans le complexe anionique

doit être égale ou supérieure à 2,98 Å [90]. Cette stabilisation supplémentaire dans le complexe neutre contribue à ce décalage de 0,4 V.

On peut estimer l'importance de cette contribution en comparant l'énergie de la première bande de transfert de charge dans les complexes tris(diméthyldithiophosphinate) [94] et tétrakis(diméthyldithiophosphinate) d'Eu(III) [85] qui sont respectivement 23,58 kK et 25,50 kK ce qui conduit à un décalage de 1,9 kK (0,24 V). Malheureusement ni l'importance de l'effet néphélauxétique, ni la longueur de la liaison M-S n'étant connues dans les complexes $[(CH_3)_2PS_2]_3Ln$, nous ne pouvons pas extrapoler ce décalage de 1,9 kK d'une façon quantitative dans le cas des composés que nous avons étudiés.

Une autre explication de ce phénomène pourrait être une différence de l'électronégativité optique des deux ligands. Constatant que l'énergie de transfert de charge pour un même ion central à un degré d'oxydation donné diminue toujours de 27 kK en passant du fluorure au chlorure, de 6 kK du chlorure au bromure et de 10 kK du bromure à l'iodure, Jørgensen [10] a introduit la notion d'électronégativité optique d'après la relation

$$\sigma_{obs} = 30 \cdot kK[\chi_{opt}(L) - \chi_{uncor}(M)] \qquad (5)$$

L'unité de l'électronégativité optique a arbitrairement été fixée à 30 kK de façon à obtenir des valeurs de χ_{opt} analogues à celles de l'électronégativité selon Pauling. Les valeurs de χ_{uncor} pour les ions de Sm(III), Eu(III), Tm(III) et Yb(III) déterminées à partir des hexachlorures et les hexabromures [95] sont respectivement 1,6, 1,9, 1,5 et 1,8. Nous avons calculé la valeur moyenne de l'électronégativité optique des ligands diéthoxydithiophosphinate et dicyclohexyldithiophosphinate qui sont respectivement $2,7_3$ et $2,6_6$. Il est à remarquer que le χ_{opt} de l'anion $(EtO)_2PS_2^-$ dans le cas des complexes des métaux

du groupe d a aussi été déterminé [95] comme étant 2,7. L'unité de l'électronégativité optique étant de 30 kK, la différence de 0,06 unités correspond à 0,22 V (1,8 kK) ce qui est l'ordre de grandeur du déplacement moyen (0,20 V) vers le rouge des bandes de transfert de charge des complexes neutres relativement à ceux du complexe anionique d'une part et du déplacement observé entre les deux complexes tris et tétrakis (diméthyldithiophosphinate) d'Eu (0,24 V) d'autre part. Cela nous conduit à conclure que les différences observées dans l'énergie de transfert de charge entre les complexes anioniques et neutres, ainsi que dans la valeur de l'électronégativité optique des deux ligands, trouvent leur origine dans le changement de la longueur des liaisons plutôt que dans une force réductrice différente dûe à un effet inductif des groupements cyclohexyl. Ici apparaît, dûe à sa grande simplicité, une faiblesse de la notion d'électronégativité optique. Celle-ci n'a de valeur absolue que dans la mesure où le nombre de coordination et la longueur des liaisons métal-ligand sont comparables.

La valeur de $\chi_{uncor}(M)$ étant considérée comme une mesure de l'oxydabilité de l'ion central, elle devrait varier le long de la série des lanthanoïdes dans le sens contraire du potentiel rédox $E_o(II\text{-}III)$. Nous avons calculé le potentiel rédox à partir de l'équation (3) et les $\chi_{uncor}(Ln)$ à partir de l'équation (5). Les valeurs de σ_{cal} de l'équation (5) ont été calculées à partir des relations 4a et 4b, en tenant compte de la correction $q\cdot\Delta_{2\text{-}1}(E\text{-}A')$ qui a été introduite plus haut. Dans le tableau 33, nous présentons les résultats obtenus.

Tableau 33 χ_{uncor} des lanthanoïdes tripositifs

		$(EtO)_2PS_2^-$		$(C_6H_{11})_2PS_2^-$		
Ln	E_o(II-III)(V)	σ_{cal} kK	χ_{uncor}(Ln)	σ_{cal} kK	χ_{uncor}(Ln)	$\bar{\chi}_{uncor}$(Ln)
La	3,1*	47,30	1,14	44,01	1,19	1,16
Ce	3,2*	47,72	1,13	44,62	1,17	1,15
Pr	2,6	43,00	1,29	40,40	1,31	1,30
Nd	2,6	42,18	1,31	39,93	1,33	1,32
Sm	1,6	33,97	1,59	31,70	1,60	1,60
Eu	0,3	23,74	1,93	21,72	1,94	1,93
Gd	3,9*	50,95	1,02	48,98	1,03	1,02
Tb	3,7	49,06	1,08	47,30	1,06	1,07
Dy	2,6	40,29	1,38	38,75	1,37	1,38
Ho	2,9	42,23	1,31	40,88	1,30	1,31
Er	3,1	43,40	1,27	42,24	1,25	1,26
Tm	2,3	36,92	1,49	35,99	1,46	1,48
Yb	1,1	27,38	1.81	26,69	1,77	1,79

* réf. [92]

Le potentiel rédox E_o(II-III) augmente dans la séquence

Gd > Tb > Ce > La, Er > Ho > Pr, Nd, Dy > Tm > Sm > Yb > Eu

tandis que χ_{uncor}(Ln) diminue dans la séquence

Gd < Tb < Ce < La < Er < Pr, Nd, Ho < Dy < Tm < Sm < Yb < Eu

Il semble bien que les résultats obtenus à partir de deux relations (équations 3 et 5) en somme empiriques et faisant appel à des bases différentes, donnent une idée correcte et analogue du comportement chimique de ces ions.

3.3 Liaison Ln-S dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes(III)

Jusqu'à ces dix dernières années, l'obtention de composés stables des lanthanoïdes avec des ligands donneurs par le soufre était généralement admise comme étant très improbable. Cette opinion se basait surtout sur le principe Hard Soft Acid Base [21] qui prévoit que les acides durs comme les lanthanoïdes ne forment pas de liaisons stables avec les bases molles comme le soufre. En fait, il se révèle d'après les différents travaux déjà cités (cf. section 1.2.3) ainsi que de nos propres observations, que la liaison Ln-S est beaucoup plus stable que prévue.

Les spectres de masse des complexes $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Pr$ et $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Sm$ indiquent une bonne stabilité de ces molécules sous impact électronique et thermique (conditions de mesure 70 eV et 140 °C). Dans les deux cas, le pic moléculaire est présent et les pics principaux correspondent à des groupements bien définis de la molécule (cf. tableaux 11 et 12). On remarque aussi l'existence de pics assez intenses correspondant à la perte de un ou plusieurs groupements cyclohexyl avant la rupture de la liaison Ln-S.

Les complexes anioniques sont stables dans des solvants peu polaires. Par contre, la mise en solution dans des solvants polaires entraîne des changements dans la sphère de coordination de l'ion central.

Nous avons enregistré la bande hypersensitive $^4I_{9/2} \rightarrow {}^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$ des composés de néodyme dans différents solvants. L'énergie, l'intensité et la forme de cette bande ne subissent pas de changements significatifs dans des milieux comme le chloroforme, 1,2-dichloroéthane, l'acétonitrile et l'acétone.

Par contre, dans des solvants à constante diélectrique plus élevée, comme l'éthanol et le méthanol, on observe une dimi-

nution importante de la force d'oscillateur de la transition (par exemple celle-ci passe de $61,03 \cdot 10^{-6}$ dans le chloroforme à $25,18 \cdot 10^{-6}$ dans le méthanol pour le complexe $Nd[S_2P(OEt)_2]_4^-$) ainsi qu'une disparition de la structure fine de la bande d'absorption. Cela peut être interprété par une augmentation du nombre de coordination par solvatation ou par une dissociation du complexe. Bien que nos données ne nous permettent pas de l'affirmer avec certitude, la deuxième possibilité nous semble la plus probable.

Nous avons déjà indiqué que les complexes anioniques (avec R = EtO) qui sont isostructuraux en phase solide forment deux séries isostructurales en solution. La symétrie des complexes avec les terres légères devrait être la même qu'en phase solide puisque les spectres d'absorption électronique en solution et en réflectance du complexe de néodyme sont identiques. Pour les complexes des terres lourdes, le changement de la sphère de coordination ne devrait pas être très important puisque l'énergie de la première bande de transfert de charge du complexe de thulium qui est de 36,94 kK en solution est d'environ 37,05 kK en phase solide.

La liaison Ln-S semble être plus forte dans les complexes neutres. Nous avons pu préparer des complexes $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Ln$ avec Ln = Pr, Nd, Ho en faisant réagir l'ion métallique avec le ligand dans l'éthanol. Après l'évaporation du solvant, le produit brut a été *lavé à l'eau* pour éliminer le chlorure d'ammonium formé. Il est à noter que l'analyse élémentaire de ces composés est satisfaisante et que leur spectre infrarouge (4000-200 cm^{-1}) est identique à ceux des complexes obtenus par cristallisation dans l'éthanol.

Dans le tableau 34, nous avons reporté les données structurales de quelques complexes des lanthanoïdes et des métaux de transition. Ces composés sont alignés en ordre croissant du nombre de coordination, et pour un nombre de coordination donné en ordre décroissant de la distance métal-ligand corrigée pour le rayon ionique du métal ($d_{M-L} - r_{Mn+}$).

Tableau 34 Données structurales de certains complexes des métaux de transition et des lanthanoïdes

	Composé	N.C.	d_{M-L} (Å)	$d_{M-L} - r_{M^{n+}}$ (Å)	d_{P-S} (Å)	SPS°	Référence
1)	$(EtO)_2PS_2^-$	-	-	-	1,94	118,5	[96]
2)	$In[S_2P(OEt)_2]_3$	6	2,608	1,80	1,995	110,8	[97]
3)	$Ni[S_2P(OEt)_2]_3 \cdot 2py$	6	2,49	1,77	1,985	110,4	[98]
4)	$V[S_2P(OEt)_2]_3$	6	2,46	1,76	1,98	108,1	[99]
5)	$Cr[S_2P(OEt)_2]_3$	6	2,43	1,74	1,99	106,6	[100]
6)	$Pr[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$	6	2,84	1,75	2,02	112,9	-
7)	$Sm[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$	6	2,79	1,75	2,017	112,5	-
8)	$Co[S_2P(MeO)_2]_3$	6	2,32	1,69	1,98	102,9	[101]
9)	$La(HOCH_2COO)_3$	6	2,552	1,40	-	-	[102]
10)	$PrCl_3[((CH_3)_2N)_3PO]_3$	6	2,353	1,26	-	-	[103]
11)	$Er(TMHD)_3$	6	2,21	1,25	-	-	[104]
12)	$Sm[S_2P(EtO)_2]_2(Ph_3PO)_3$	7	2,92	1,88	1,958	111,8	[96]
13)	$La[S_2P(EtO)_2]_3(Ph_3PO)_2$	8	3,08	1,93	1,860	114,6	[96]
14)	$Pr[S_2P(CH_3)_2]_4Ph_4P$	8	2,97	1,88	2,008	112,2	[90]
15)	$La[S_2CN(C_2H_5)_2]_4Na$	8	2,97	1,82	-	-	[75]
16)	$Ce[TFTB]_4^-$	8	2,47	1,36	-	-	[105]
17)	$La(acac)_3 \cdot 2H_2O$	8	2,47	1,32	-	-	[106]

TMHD = 2,2,6,6-tétraméthylheptane-2,5 dionate

TFTB = 4,4,4-trifluoro-1-(2-thienyl)-butane-1,3 dionate; acac = acétylacétonate

D'après les valeurs des paramètres structuraux des composés 1 à 8, plusieures constatations peuvent être faites.

i) La distance M-S dans les complexes des lanthanoïdes est plus grande que celle observée pour ceux des métaux de transition. Mais si cette distance est corrigée pour le rayon ionique du métal, on voit que la longueur de cette liaison est du même ordre de grandeur pour les composés des lanthanoïdes et ceux des métaux de transition.

ii) Il a été calculé [107] que la longueur de la liaison P-S varie entre 1,94-2,14 Å, la valeur la plus petite étant associée à une double liaison. Effectivement, la longueur de cette liaison dans l'anion $(EtO)_2PS_2^-$ est de 1,94 Å. La longueur des liaisons P-S dans ces différents composés s'explique par une délocalisation vers le métal des électrons π du groupement thiophosphoryl plus importante ou bien par une rétrodonation d'électron M → L moins importante dans les complexes des lanthanoïdes comparativement à ceux des métaux de transition.

iii) Un troisième paramètre qui pourrait donner une indication sur l'importance de l'interaction métal-soufre est l'angle SPS. Celui-ci diminue avec la diminution de la distance métal-soufre dans les composés des métaux de transition. Pour les complexes des lanthanoïdes, la valeur de cet angle est plus grande que celle qui est attendue d'après la longueur de la liaison Ln-S. Cela est dû à la différence de nature des substituants du phosphore. En effet, l'hybridation des orbitales de l'atome de phosphore et par conséquent l'angle SPS, varie selon que ces substituants sont des groupements alkyl ou alkoxyl [77].

La comparaison des longueurs des liaisons métal-soufre données dans le tableau 34 suggère trois conclusions.

i) La distance métal-soufre dépend du rayon ionique et de la charge résiduelle du métal. Ceci est illustré par la variation de la distance M-S de 2,92 à 3,08 pour les complexes 12 et 13. Celle-ci ne peut pas uniquement être expliquée par la diminution du rayon ionique et de l'augmentation du nombre de coordination mais aussi par le fait que la triphénylphosphineoxide a un caractère donneur d'électrons plus prononcé que les dithiophosphinates [96].

ii) La stabilité de la liaison métal-soufre est semblable dans les composés des lanthanoïdes et ceux des métaux de transition.

iii) Pour un nombre de coordination donné, la liaison Ln-O est plus stable que la liaison Ln-S.

Un autre paramètre qui permettrait d'évaluer la stabilité de la liaison lanthanoïde-soufre est la fréquence de vibration ν_{M-S}. Il a été observé, que cette fréquence, pour les complexes tris(dithiophosphinates) des métaux de transition, est essentiellement dépendante de la masse de l'atome central [108].

Tableau 35 ν_{M-S} dans certains tris-dithiophosphinates

Complexe	$\nu_{M-S}(cm^{-1})$	Complexe	$\nu_{M-S}(cm^{-1})$
$Cr[S_2P(OEt)_2]_3$ [a]	313	$In[S_2P(OEt)_2]_3$ [a]	286
$Co[S_2P(OEt)_2]_3$ [b]	307	$Pr[S_2P(OEt)_2]_3$	271
$Rh[S_2P(OEt)_2]_3$ [a]	293	$Bi[S_2P(OEt)_2]_3$ [a]	271

a = référence [108] b = référence [109]

A partir de ces fréquences, nous avons calculé la valeur

présumée de ν_{M-S} pour le complexe tris(dicyclohexyldithiophosphinate) de praséodyme en tenant uniquement compte de la variation de la masse réduite du système. Le calcul conduit à la valeur moyenne de 277 cm^{-1}, ce qui est proche de la valeur observée de 271 cm^{-1}.

Bien qu'il ne s'agisse que d'une évaluation qualitative et que les constantes de force des liaisons M-S dans ces complexes ne soient pas connues, la comparaison de ces paramètres structuraux et spectroscopiques ne fait pas apparaître une différence significative dans la stabilité de ces liaisons dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes et dans leurs analogues des métaux de transition.

Par contre, en ce qui concerne la nature de la liaison M-S, il existe une différence fondamentale entre les complexes des lanthanoïdes et ceux des métaux de transition. Les données spectroscopiques et thermodynamiques des complexes des métaux de transition s'expliquent par une participation importante des orbitales d dans des liaisons covalentes. Pour les complexes des lanthanoïdes, la situation est différente, les orbitales f étant difficilement accessibles.

L'yttrium qui ne possède pas d'électrons f forme des complexes anioniques similaires à ceux des lanthanoïdes avec le ligand diéthoxydithiophosphinate . Pinkerton et Earl [110] ont observé un couplage spin-spin de 5 Hz entre les noyaux de ^{89}Y et de ^{31}P pour le complexe $Y[S_2P(OEt)_2]_4^-$. Ce couplage s'explique par l'existence de liaisons covalentes entre le métal et le soufre. Par analogie, on peut estimer qu'il y a une certaine contribution covalente des orbitales d'énergie supérieure 5d, 6s, 6p à la liaison Ln-S dans les complexes similaires des lanthanoïdes.

Dans cette hypothèse, l'effet néphélauxétique peut être considéré comme une mesure du degré de participation des orbitales f à cette liaison. Pour les complexes des lanthanoïdes, cet effet est petit et β varie généralement entre 0,97 et 0,99

(cf. tableau 27). A titre de comparaison, indiquons que pour les adduits $Ni[S_2P(OPh)_2]_2$·diamine, la valeur de β varie entre 0,71 et 0,75 [111].

Un effet néphélauxétique n'implique que la diminution des paramètres de répulsion interélectronique à cause de la portion plus grande de l'espace que peuvent occuper les électrons. Une autre explication de cet effet qui ne fait pas appel à l'idée de recouvrement, est la polarisation des orbitales de l'atome donneur du ligand. Cela a pour conséquence la diminution de la charge nucléaire effective de l'ion métallique et l'expansion des orbitales.

Nous avions vu (cf.section 3.1) que pour une transition f → f donnée, l'augmentation de son intensité s'accompagne d'une diminution de son énergie; cela suggère une origine commune à ces deux effets. Les transitions inter-configuration étant interdites, l'augmentation de la force d'oscillateur d'une transition implique un plus grand mixage des états de configurations de parité opposée. La configuration $4f^n$ peut indirectement être perturbée par le ligand à travers ce mixage puisqu'il y a une assez bonne évidence d'un recouvrement des orbitales d'énergie supérieure du métal avec celles du ligand [88, 110].

Un mécanisme semblable a déjà été proposé par Mason et col.[17] pour expliquer la force d'oscillation des transitions hypersensitives. Par contre, la contribution à l'effet néphélauxétique de l'interaction coulombique entre les dipôles électriques induits dans le ligand et le moment quadrupolaire du métal est très petite (de l'ordre de 5 cm^{-1} pour la bande hypersensitive du néodyme dans NdI_3 [17]) pour pouvoir expliquer les données expérimentales.

La différence entre ce que nous proposons et le mécanisme précédent est la participation effective des orbitales du ligand, à travers les configurations d'énergie supérieure du métal, dans la perturbation qui induit les transitions f → f. Un tel modèle permet d'expliquer qualitativement l'habilité des ligands donneurs par le soufre, à cause de sa grande polarisabilité, à créer un effet néphélauxétique ainsi qu'une augmentation de la probabilité des transitions f → f plus grand comparativement aux ligands donneurs par l'azote ou l'oxygène.

3.4 Réactions de substitution de ligands dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes(III)

Comme nous l'avons indiqué dans la section précédente, la liaison M-S dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes est stable. Cependant, en présence de ligands fortement donneurs, on observe des réactions de substitution.

Rappelons que la quantité de métal dans ces complexes a pu être déterminée d'une façon reproductible et quantitative par titrage avec le Complexon III.

Une autre réaction d'échange a été observée par Pinkerton [112] entre le sel de sodium et l'anion $Ln[S_2P(OEt)_2]_4^-$ avec la triphénylphosphineoxide dans l'éthanol. D'après l'analyse élémentaire, ces complexes ont la stoechiométrie $Ln[S_2P(OEt)_2]_3(Ph_2PO)_n$ où n = 2 pour Ln = La-Pr et n = 3 pour Ln = Nd-Lu et Y. A première vue, cela est assez surprenant puisqu'apparamment le nombre de coordination augmenterait le long de la série des lanthanoïdes en passant de huit à neuf.

Ce résultat nous a semblé invraisemblable et nous avons supposé l'existence de deux séries de complexes isostructuraux que l'on peut décrire par $[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_3(Ph_3PO)_2]$ pour Ln = La-Pr et $[Ln\{S_2P(OEt)_2\}_2(Ph_3PO)_3]^+S_2P(OEt)^-$ pour Ln = Nd-Lu et Y. Nous avons essayé de prouver l'existence de l'anion $(EtO)_2PS_2^-$ dans les composés heptacoordinées par spectroscopie infra-rouge.

En comparant la région de 600 à 700 cm^- (figure 12) des composés de La et de Nd, on peut voir que la vibration $\nu_{asym(P-S)}$ est à 678 cm^{-1} pour le complexe de La, tandis que pour celui du Nd, il y a apparition d'une deuxième bande à 657 cm^{-1} qui dénote l'existence de liaisons P-S non équivalentes dans ce dernier complexe.

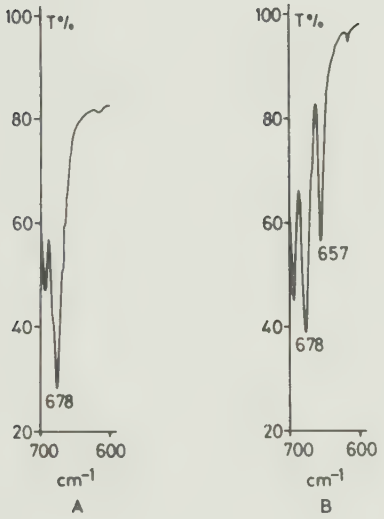

Figure 12 Spectre IR (600-700 cm^{-1}) des complexes $[La\{S_2P(OEt)_2\}_3(Ph_3PO)_2]$ et $[Nd\{S_2P(OEt)_2\}_2(Ph_3PO)_2]^+$

En ce qui concerne la vibration symétrique de cette liaison, aucune observation n'a pu être faite à cause d'une large bande dûe à la Ph_3PO dans la région de 540 cm^{-1} où devrait se trouver $\nu_{sym\ (P-S)}$ de l'anion $(EtO)_2PS_2^-$.

Il est à remarquer que l'énergie de vibration des liaisons P-S dans ces composés a des valeurs supérieures à celles des complexes $La[S_2P(OEt)_2]_4Ph_4As$. Ceci est dû au fait que la triphénylphosphineoxide est un meilleur donneur d'électrons que les dithiophosphinates. Le remplacement d'un ligand bidenté par deux molécules de Ph_3PO diminue la demande d'électrons du soufre par le métal, ce qui augmente l'ordre de la liaison P-S et par la suite l'énergie de ses vibrations.

Une autre liaison qui est fortement perturbée par la complexation concerne le groupement P=O de la triphénylphosphine-oxide. L'énergie de vibration de cette liaison est de 1190 cm^{-1} dans le ligand libre. Dans les complexes octacoordinés, cette bande apparaît à 1151 cm^{-1}, tandis que dans ceux qui sont heptacoordinés, elle apparaît à 1136 cm^{-1} pour le composé de Nd et se déplace jusqu'à 1141 cm^{-1} pour celui de Lu.

L'existence de deux séries isostructurales de complexes a été prouvée par la détermination des structures moléculaires des composés de La et de Sm par diffraction des rayons-X [96].

Les complexes avec le ligand dicyclohexyldithiophosphinate donnent un résultat différent avec la triphénylphosphine oxide. En essayant de préparer des composés analogues avec ce ligand, nous avons toujours obtenu des mélanges de complexes $[(C_6H_{11})_2PS_2]_3Ln$ et $[Ln\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_3(Ph_3PO)_1]$ bien que nous ayons fait la synthèse en milieu dilué pour éviter le déplacement d'équilibre par précipitation du premier de ces composés.

4. RESUME

Nous avons synthétisé et caractérisé des complexes des lanthanoïdes avec les dithiophosphinates. Le produit de la réaction dépend de l'encombrement stérique du ligand; les ligands avec de petits substituants forment des complexes anioniques huit coordinés, tandis que les ligands avec de gros substituants forment des complexes huit ou/et six coordinés d'après le rayon de l'ion métallique. Ces complexes ont été caractérisés par analyse élémentaire, par la détermination de la structure moléculaire, par spectroscopie vibrationnelle, par spectroscopie d'absorption électronique, etpar spectroscopie de masse.

Les complexes neutres forment deux séries isostructurales à l'état solide, le changement de la symétrie intervenant pour Ln = Sm. Les complexes anioniques sont isostructuraux en phase solide; par contre, en solution 1,2-dichloroéthane ces derniers composés forment deux séries distinctes.

Nous avons montré que ces complexes ne sont pas stables en solution dans des solvants polaires et qu'ils subissent des réactions d'échange de ligands en présence de donneurs forts. Nous avons en particulier décrit le produit de la réaction d'échange avec la triphénylphosphineoxide.

D'après les résultats obtenus, il n'apparaît pas de différence notable dans la stabilité des liaisons métal-soufre dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes et leurs analogues des métaux de transition.

La liaison métal-soufre dans les dithiophosphinates des lanthanoïdes n'est pas purement ionique mais contient une contribution covalente par recouvrement des orbitales du ligand et celles d'énergie supérieure du métal. Nous suggérons un mixage des orbitales du ligand avec les orbitales 4f du métal à travers les configurations d'énergie supérieure et de parité opposée pour expliquer les spectres d'absorption électronique de ces complexes.

Ce travail, achevé en août 1977, a partiellement été publié :

Y. Meseri, A.A. Pinkerton, G. Chapuis, J. Chem. Soc. Dalton, 725 (1977) "Crystal and Molecular Structures of the Tris(dicyclohexyldithiophosphinato)-complexes of Praseodymium and Samarium".

A.A. Pinkerton, Y. Meseri, C. Rieder, J. Chem. Soc. Dalton, sous presse, "Preparation and characterisation of dithiophosphinate complexes of Yttrium and the lanthanoïds".

5. ANNEXES

5.1 Force d'oscillateur observée et calculée des transitions f → f dans les complexes $[Ph_4As][Ln\{S_2PR_2\}_4]$

1. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Pr\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs}\cdot10^6$	$P_{cal}\cdot10^6$
$^1D_2$	3,63	4,92
^3P_o	3,80	4,26
$^3P_1$, $^1I_6$	9,42	9,05
$^3P_2$	16,52	16,21

R.M.S. = $10,3\cdot10^{-7}$

2. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Nd\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs}\cdot10^6$	$P_{cal}\cdot10^6$
$^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$	11,72	12,18
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	11,30	11,48
$^4F_{9/2}$	0,87	0,96
$^2H_{11/2}$	0,28	0,27
$^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$	56,90	57,04
$^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$, $^4G_{9/2}$	14,03	12,13
$^2K_{15/2}$, $^2G_{9/2}$, $(^2D^2P)_{3/2}$, $^4G_{11/2}$	3,06	2,34

2. Suite

S'L'J'	$P_{obs} \cdot 10^6$	$P_{cal} \cdot 10^6$
$^2P_{1/2}$	0,80	1,24
$^2D_{5/2}$	0,16	0,07
$^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$	23,13	23,49

R.M.S. = $5.0 \cdot 10^{-7}$

3. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Sm\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs} \cdot 10^6$	$P_{cal} \cdot 10^6$
$^4G_{9/2}$	0,02	0,11
$^4F_{3/2}$	0,13	∿0
$^4G_{7/2}$	0,20	0,47
$^4I_{9/2}$, $^4M_{15/2}$, $^4I_{11/2}$	2,44	2,51
$^4I_{13/2}$	1,40	1,93
$^4F_{5/2}$	0,42	0,04
$^4M_{17/2}$, $^4G_{9/2}$, $^4I_{15/2}$, $^4M_{19/2}$	1,24	0,72
$(^6P, ^4P)_{5/2}$, $^4L_{13/2}$, $^4F_{7/2}$	9,46	8,44
$^6P_{3/2}$	37,43	37,63

R.M.S. = $4.0 \cdot 10^{-7}$

4. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Dy\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs} \cdot 10^6$	$P_{cal} \cdot 10^6$
$^6F_{5/2}$	3,01	2,75
$^6F_{3/2}$	0,24	0,52
$^4F_{9/2}$	0,26	0,45
$^4I_{15/2}$	0,84	0,87
$^4G_{11/2}$	0,77	0,18
$^4F_{7/2}$, $^4I_{13/2}$	4,99	4,93
$^4M_{21/2}$, $^4K_{17/2}$		
$^4M_{19/2}$, $(^4P, ^4D)_{3/2}$, $^6P_{5/2}$	3,87	4,04
$^6P_{7/2}$	7,99	8,01

R.M.S. = $2,4 \cdot 10^{-7}$

5. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Ho\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs} \cdot 10^6$	$P_{cal} \cdot 10^6$
$^5F_5$	6,52	7,83
$^5S_2$, $^5F_4$	7,15	7,88
$^5F_3$	4,62	4,43
$^5F_2$		
$^3K_8$		
$^5G_6$	51,56	52,41
$^5F_1$		
$(^5G, ^3G)_5$	11,32	11,27
$^5G_4$	2,50	1,40
$^3K_7$		
$(^5G, ^3H)_5$, $^3H_6$	16,88	12,19
$(^5F, ^3F, ^5G)_2$		

R.M.S. = $15,5 \cdot 10^{-7}$

6. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Er\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs}\cdot10^6$	$P_{cal}\cdot10^6$
$^4I_{9/2}$	1,54	1,09
$^4F_{9/2}$	4,26	5,56
$^4S_{3/2}$	0,80	0,86
$^2H_{11/2}$	17,23	21,37
$^4F_{7/2}$	3,88	4,22
$^4F_{5/2}$, $^4F_{3/2}$	1,51	1,66
$(^2G, ^4F, ^2H)_{9/2}$	1,65	1,41
$^4G_{11/2}$	40,21	37,92
$^4G_{9/2}$, $^2K_{15/2}$, $^2G_{7/2}$	7,78	6,19

R.M.S. = $17,3\cdot10^{-7}$

7. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Tm\{S_2P(OEt)_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs}\cdot10^6$	$P_{cal}\cdot10^6$
$^3H_4$	6,55	6,27
$^3F_3$, $^3F_2$	6,46	6,61
$^1G_4$	2,84	3,65
$^1D_2$	12,13	11,95

R.M.S. = $6,3\cdot10^{-7}$

8. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Pr\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs}\cdot10^6$	$P_{cal}\cdot10^6$
$^1D_2$	3,19	4,30
^3P_o	4,58	4,98
$^3P_1$, $^1I_6$	9,88	9,56
$^3P_2$	14,30	14,03

R.M.S. = $8{,}8\cdot10^{-7}$

9. P_{obs} et P_{cal} pour le complexe $[Ph_4As][Nd\{S_2P(C_6H_{11})_2\}_4]$

S'L'J'	$P_{obs}\cdot10^6$	$P_{cal}\cdot10^6$
$^4F_{5/2}$, $^2H_{9/2}$	12,06	11,61
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	9,41	9,80
$^4F_{9/2}$	0,76	0,88
$^2H_{11/2}$	0,26	0,24
$^4G_{5/2}$, $^2G_{7/2}$	73,24	73,18
$^4G_{7/2}$, $^2K_{13/2}$, $^4G_{9/2}$	15,21	13,60
$^2K_{15/2}$, $^2G_{9/2}$, $(^2D,^2P)_{3/2}$, $^4G_{11/2}$	2,92	2,41
$^2P_{1/2}$	0,92	1,43
$^2D_{5/2}$	0,09	0,06
$^4D_{3/2}$, $^4D_{5/2}$, $^2I_{11/2}$, $^4D_{1/2}$	26,54	26,65

R.M.S. = $7{,}3\cdot10^{-7}$

5.2 Energie des transitions f → f dans les complexes $Ln[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

Dans les tableaux qui suivent, le terme S/S' signifie le rapport de la surface des bandes à la surface de la bande la moins intense qui est prise comme l'unité. Les transitions hypersensitives [18] sont signalées par un astérisque.

1. $Pr[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^1D_2$*	16570	16840	270	0,984	1,00
^3P_o	19990	20750	760	0,963	1,03
$^3P_1$	20750	21300	550	0,974	1,01
$^3P_2$*	21740	22520	780	0,965	3,84

β = 0,972

2. $Nd[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^4F_{3/2}$	11440	11460	20	0,998	1,00
$^4F_{5/2}$	11970	12480	510	0,959	1,38
$^2H_{9/2}$	12200	12590	390	0,969	15,38
$^4F_{7/2}$, $^4S_{3/2}$	13230	13500	270	0,980	18,05
$^4F_{9/2}$	14530	14700	170	0,988	1,58
$^4G_{5/2}$*	16500	17300	800	0,954	85,67
$^2G_{7/2}$*	16820	17460	640	0,963	108,40
$^4G_{7/2}$*	18570	19160	590	0,969	17,60
$^4G_{9/2}$	19190	19550	360	0,982	11,95
$^2P_{1/2}$	22900	23250	350	0,985	1,68
$^4D_{3/2}$	27320	28300	980	0,965	13,93
$^4D_{5/2}$	27590	28500	910	0,968	1,46
$^4D_{1/2}$	27950	28850	900	0,969	15,82

β = 0,973

3. $Sm[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^4I_{11/2}$	20820	21100	280	0,987	1,00
$^4I_{13/2}$	21370	21600	230	0,989	2,40
$(^6P,^4P)_{5/2}$	23120	24050	930	0,961	28,56
$^6P_{3/2}$	23680	24950	1270	0,949	97,68
$^6P_{7/2}$*	25460	26750	1290	0,952	63,99

β = 0,968

4. $Dy[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^6F_{7/2}$	11670	11000	-	-	1,51
$^6F_{5/2}$	12300	12400	100	0,992	5,32
$^6F_{3/2}$	13160	13250	90	0,993	1,00
$^4I_{15/2}$*	22000	22100	100	0,996	6,86
$^4G_{11/2}$*	23320	23400	80	0,997	3,85
$^4F_{7/2}$, $^4I_{13/2}$	25320	25800	480	0,981	19,73
$^4K_{17/2}$	26100	26400	300	0,989	6,07
$^4M_{19/2}$	27100	27400	300	0,989	9,69
$^6P_{7/2}$	28070	28550	480	0,983	30,90

β = 0,990

5. $Ho[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^5F_5$	15230	15500	270	0,983	4,67
$^5S_2$, $^5F_4$	18320	18500	180	0,990	6,01
$^5F_3$	20370	20600	230	0,989	1,88
$^5G_6$*	21750	22100	350	0,984	101,41
$(^5G,^3G)_5$	23590	23950	360	0,985	6,76
$^5G_4$	25530	25800	270	0,990	1,16
$^3K_7$	25890	26200	310	0,988	1,00
$(^5G,^3H)_5$, $^3H_6$*	27380	27700	320	0,988	29,31

β = 0,987

6. $Er[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^4I_{9/2}$	12380	12400	20	0,998	1,00
$^4F_{9/2}$	15150	15250	100	0,993	4,82
$^4S_{3/2}$	18130	18350	220	0,988	1,09
$^2H_{11/2}$*	19000	19150	150	0,992	45,08
$^4F_{7/2}$	20310	20450	140	0,993	3,46
$(^2G,^4F,^2H)_{9/2}$	24380	24550	170	0,993	1,88
$^4G_{11/2}$*	26140	26400	260	0,990	89,79
$^4G_{9/2}$	27060	27400	340	0,988	8,65
$^2G_{7/2}$	27510	28000	490	0,983	5,72

$\beta = 0,991$

7. $Tm[S_2P(C_6H_{11})_2]_3$

S'L'J'	ν_c	ν_{aq}	Δ_ν	β_i	S/S'
$^3H_4$*	12450	12700	250	0,980	2,45
$^3F_3$	14280	14500	220	0,985	1,05
$^1G_4$	21030	21350	320	0,985	1,00
$^1D_2$	27160	28000	840	0,970	3,92

$\beta = 0,980$

5.3 Notions fondamentales sur la résolution d'une structure moléculaire par diffraction des rayons-X

Un électron peut interagir avec les rayons-X en oscillant sous l'effet du champ électromagnétique. Ce mouvement imprime une accélération à la particule chargée qui devient elle-même source de rayonnement secondaire; on dit alors que le rayonnement primaire a été diffracté. Ainsi, l'onde totale diffractée par le cristal est la résultante des ondes diffractées par chacun de ses électrons.

Dûe à la périodicité qui caractérise le cristal, cette résultante ne sera différente de zéro que dans certaines directions bien définies. Celles-ci dépendant uniquement du réseau, formé par la répétition de la maille dans les trois dimensions de l'espace cristallin, d'où découle la loi de Bragg $2d\sin\theta = n\lambda$. Chaque onde diffractée peut être exprimée par [113]

$$F_{hkl} = \sum_j f_j \exp 2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j) = |F_{hkl}| \exp 2\pi i \phi_{hkl} \qquad (6)$$

La fonction F_{hkl} est appelée facteur de structure. Le vecteur (h, k, l) représente une direction dans l'espace, (x_j, y_j, z_j) est la position de l'atome dans la maille et f_j son facteur de diffusion atomique. Pour un atome donné, f_j est une fonction de $(\sin\theta)/\lambda$ et de la température (λ = longueur d'onde du rayon-X, 2θ = angle entre le rayon primaire et le rayon diffracté). Le facteur de diffusion atomique peut être exprimé sous la forme :

$$f = f_o \, e^{-B(\sin^2\theta)/\lambda^2} \quad \text{où B = facteur de température.}$$

On peut trouver les valeurs de f_o dans les International Tables for X-Ray Crystallography [69].

D'autre part, on peut démontrer que la densité électronique dans une maille est donnée par la fonction

$$\rho(x,y,z) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l F_{hkl} \exp -2\pi i(hx+ky+lz) \qquad (7)$$

où V est le volume de la maille, F_{hkl} le facteur de structure défini par l'équation (6) et (x, y, z) un point quelconque à l'intérieur de la maille.

Connaissant le facteur de structure, on peut calculer la distribution électronique à l'intérieur de la maille et indirectement localiser les atomes. Malheureusement, la mesure de l'intensité des ondes diffractées ne nous donnent que l'amplitude des facteurs de structure puisque $I \alpha |F_{khl}|^2$ [114].
Le problème se ramène à la détermination des phases des facteurs de structure. Dans le cas où la maille contient un ou plusieurs atomes lourds, on peut calculer une série de Fourier appelée fonction de Patterson [115] telle que

$$P(u,v,w) = \frac{1}{V} \sum_h \sum_k \sum_l |F_{hkl}|^2 \exp -2\pi i(hu+hv+lw) \qquad (8)$$

On voit que seulement les modules $|F_{hkl}|$ des facteurs de structure interviennent dans cette fonction. Les maxima de celle-ci correspondent aux vecteurs interatomiques. Ainsi, un pic au point (u, v, w) indique qu'il existe dans la maille des atomes tels que :

$$u = x_1 - x_2 :, \quad v = y_i - y_2 ; \quad w = z_1 - z_2 \qquad (9)$$

On interprète cette carte de Patterson d'autant plus facilement que la maille contient un nombre restreint d'atomes lourds, puisque l'intensité des pics est proportionnelle à $Z_1 \cdot Z_2$.
Ayant ainsi localisé ces atomes, on peut calculer F^L_{hkl} à l'aide de l'équation (6) où F^L_{hkl} est la contribution des seuls atomes lourds au facteur de structure. Le reste des atomes de la maille sont localisés en calculant $\rho(x, y, z)$ avec les coefficients F_{hkl} approximatifs :

$$F_{hkl} \simeq |F_o| \exp 2\pi i \phi^L_c \qquad (10)$$

où $|F_o|$ est l'amplitude dérivée de l'intensité observée, donc provenant de l'ensemble des atomes de la maille et ϕ^L_c est la

phase calculée uniquement pour les atomes lourds.

Dans le cas où un seul cycle ne révélerait pas l'ensemble des atomes de la maille, on répète itérativement le calcul en améliorant chaque fois la phase calculée.

Ayant ainsi localisé approximativement la position de la totalité des atomes de la maille, une méthode d'affinement des divers paramètres de position et de température est la minimalisation de la fonction $D = \frac{1}{\sigma 2}(|F_o|-|F_c|)^2$ où $\frac{1}{\sigma 2}$ est la pondération de $|F_o|$ par la méthode des moindres carrés non linéaires. Le rapport $R = \frac{\Sigma|\Delta F|}{\Sigma|F_o|}$ permet de comparer le modèle proposé à la structure réelle. Pour des valeurs inférieures à 0,08, on estime que la concordance est bonne.

En ce point de notre exposé, nous devons rendre le lecteur attentif à une ambiguïté découlant de la méthode. Bien qu'une distribution quelconque de densité électronique ne conduise qu'à une seule série de facteurs de structure, le calcul inverse peut avoir plusieurs solutions. Ceci est dû au nombre fini de réflexions mesurées ainsi qu'aux erreurs expérimentales. Malgré cette limitation, le succès de la méthode réside dans le fait que la distribution électronique n'est pas aléatoire dans un cristal réel. Les distances et les angles interatomiques doivent avoir des valeurs chimiquement raisonnables. Un autre test de la justesse du modèle proposé consiste à calculer la fonction

$$\Delta\rho(x,y,z) = \frac{1}{V}\sum_h\sum_k\sum_l(F_o-F_c)_{hkl}\exp-2\pi i(hx+ky+lz) \qquad (11)$$

qui ne doit présenter aucun maxima notable dans l'espace de la maille.

6. BIBLIOGRAPHIE

[1] T. Moeller, Comprehensive Inorganic Chemistry, Pergamon Press, Vol. 4, 1 (1973).

[2] T. Moeller, Inorganic Chemistry, Series one, University Park Press, Vol. 7, 275 (1972).

[3] M.G. Mayer, Phys. Rev., 60, 184 (1941).

[4] S.P. Sinha, Complexes of the Rare Earths, Pergamon Press, (1966).

[5] K.M.S. Saxena, S. Fraga, J. Chem. Phys. 57, 1800 (1972).

[6] F.A. Cotton, G. Wilkinson, Advanced Inorganic Chemistry, Interscience Publishers, 1057 (1966).

[7] J.H. Van Vleck, J. Chem. Phys. 41, 67 (1937).

[8] L.J.F. Broer, C.J. Gorter, J. Hoogschagen Physica 11, 231 (1945).

[9] W. Marshall, R. Stuart, Phys. Rev. 123, 2048 (1961).

[10] C.K. Jørgensen, Modern aspects of ligand field theory, North Holland Publishing Company (1971).

[11] S.P. Sinha, Spectrochimica Acta, 22, 57 (1966).

[12] E.Y. Wong, I. Richman, J. Chem. Phys. 36, 1889 (1962).

[13] D.E. Henrie, G.R. Choppin, ibid. 49, 477 (1968).

[14] S.P. Sinha, H.H. Schmidtke, Mol. Phys. 10, 7 (1965).

[15] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, E. Rittershaus, Z. Naturforschg 20, 54 (1965).

[16] R.B. Judd, Phys. Rev. 750, 127 (1962).

[17] R.D. Peacock, Structure and Bonding 22, 83 (1975). S.F. Mason, R.D. Peacock, B. Stewart, Mol. Phys. 30, 1829 (1975).

[18] D.E. Henrie, R.L. Fellows, G.R. Choppin, Coord. Chem. Rev. 18, 199 (1976).

[19] B.G. Wybourne, Spectroscopic Properties of Rare Earths, Interscience Publishers, 77 (1965).

[20] S. Ahrland, J. Chatt, N.R. Davies, Quart. Rev. 12, 265 (1958).

[21] R.G. Pearson, J. Amer. Chem. Soc. 85, 3533 (1963).

[22] F.H. Spedding, P.E. Porter, J.M. Wright, ibid. 74, 2781 (1952).

[23] F.H. Spedding, I.S. Yaffé, ibid. 74, 4751 (1952).

[24] F.H. Spedding, J.L. Dye, ibid. 76, 879 (1954).

[25] F.H. Spedding, I.S. Yaffé, ibid. 76, 882 (1954).

[26] J.L. Dye, F.H. Spedding, ibid. 76, 888 (1954).

[27] R.D. McLaughlin, J.G. Conway, J. Chem. Phys. 38, 1037 (1963).

[28] E.Y. Wong, O.M. Stafsudd, D.R. Johnson, ibid. 39, 786 (1963).

[29] C.K. Jørgensen, R. Pappalardo, H.H. Schmidkte, ibid. 39, 1422 (1963).

[30] L.I. Katzin, M.L. Barnett, J. Phys. Chem. 68, 3779 (1964).

[31] K. Rajnak, B.G. Wybourne, J. Chem. Phys. 41, 565 (1964).

[32] G.R. Choppin, D.E. Henrie, K. Buijs, Inorg. Chem. 5, 1743 (1966).

[33] S.P. Tandon, P.C. Mehta, J. Chem. Phys. 52, 4896, 5417, (1970).

[34] D.M. Gruen, C.W. DeKock, ibid. 45, 455 (1966).

[35] Progress in the science and technology of the Rare Earths,Ed. Eyring, Pergamon Press, Vol. 3, 61-128 (1968).

[36] C.K. Jørgensen, Chimia 27, 203 (1973).

[37] D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, J.C.S. Chem. Comm. 6, 349 (1972).

[38] S.A. Cotton, F.A. Hart, M.B. Hursthouse, A.J. Welch, ibid. 6, 1225 (1972).
D.C. Bradley, J.S. Ghotra, F.A. Hart, M.B. Hursthouse, P.R. Raithby, ibid. 40 (1974).

[39] A. Zalkin, J.D. Forrester, D.H.Templeton, J. Chem. Phys. 39, 2881 (1963).

[40] W.T. Carnall, S. Siegel, J.L. Ferraro, B. Tani, E. Gebert, Inorg. Chem. 12, 560 (1973).

[41] E.B. Hunt, R.E. Rundle, A.J. Stosick, Acta Cryst. 7, 106 (1954).

[42] J.H. Forsberg, T. Moeller, Inorg. Chem. 8, 883 (1969).

[43] R.B. King, J. Amerc. Chem. Soc. 92, 6455, 6460 (1970).

[44] D.L. Kepert, Inorg. Chem. 11, 1561 (1972).

[45] D.G. Blight, D.L. Kepert, ibid. 11, 1556 (1972).

[46] T. Moeller, D.F. Martin, L.C. Thomson, R. Ferrus, G.R. Feistel, W.J. Randall, Chem. Rev. 65, 1 (1965).

[47] T. Moeller, H.E. Kremers, J. Phys. Chem. 48, 395 (1944).

[48] T. Moeller, R.L. Dieck, J. E. McDonald, Revue de chimie minérale 10, 177 (1973).

[49] J.H. Forsberg, Coord. Chem. Rev. 10, 195 (1973).

[50] J.H. Forsberg, C.A. Wathen, Inorg. Chem. 10, 1379 (1971).

[51] G. Schwarzenbach, Advances in Inorg. and Radiochem. 3, 257 (1961).

[52] D.G. Karraker, J. Inorg. Nucl. Chem. 31, 2833 (1969).

[53] A.U. Malik, ibid. 32, 1743 (1970).

[54] A.U. Malik, F.R.Rahmani , ibid. 37, 1552 (1975).

[55] L. Agarwala, U. Agarwala, ibid. 34, 2255 (1972).

[56] N.K. Dutt, K. Nag, T. Seshadri, ibid. 31, 1435 (1969).

[57] K. Nag, M. Chaudhury, Inorg. Chem, 15, 2291 (1976).

[58] K. Nag, M. Chaudhury, Inorg. Nucl. Chem. Letters 21, 307 (1976).

[59] M. Delépine, Bull. Soc. Chim. Fr. 3, 643 (1908).

[60] C.K. Jørgensen, Mol. Phys. 5, 271 (1962).

[61] D. Brown, D.G. Holah, J.C.S. Chem. Comm. 1545 (1968).

[62] D. Brown, D.G. Holah, C.E.F. Rickard, J. Chem. Soc.(A), 786 (1970).

[63] T.H. Siddall, W.E. Stewart, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 1147 (1970).

[64] - D.E. Coldberry, W.C. Fernelius,M. Shamma, Inorg. Synth. 6, 142 (1960).
- M.M. Rauhut, H.A. Currier, V.P. Wystrach, J. Org. Chem. 26, 5133 (1961).
- P.F. Hu, W.Y. Chen, Hua Hsueh Hsueh Pao 22, 215 (1956). (C.A. 52, 7186e (1958)).

[65] D.D. Perrin, W.L.F. Armarego, D.R. Perrin, Purification of Laboratory Chemicals, Pergamon Press (1966).

[66] A.A. Pinkerton, Inorg. Nucl. Chem. Letters 10, 495 (1974),

[67] J. Hoogschagen, Physica 11, 513 (1946).

[68] S.P. Sinha, P.C. Mehta, S.S.L. Surana, Mol. Phys. 23, 807 (1972).

[69] International Tables for X-Ray Crystallography, Kynoch Press, Vol. 3, 162-165 et 202-212 (1968).

[70] J.M. Stewart, F.A. Kundell, J.C. Baldwin "Y-Ray 72" systems, version de juin 1972, technical report TR-192

of the Computing Science Center, University of Maryland (modifié par D. Schwarzenbach).

[71] D. Cromer, J. Mann, Acta Cryst. A24, 321 (1968).

[72] W. H. Zachariasen, ibid. 23, 558 (1967).

[73] H. Blessing, P. Coppens, P. Becker, J. Appl. Cryst. 7. 488 (1972).

[74] D. Schwarzenbach "TWOTHLEH" 1976.

[75] M. Ciampolini, N. Nardi, P. Colamarino, P. Orioli, J. Chem. Soc. Dalton, 2464 (1976).

[76] J.R. Wasson, G.M. Woltermann, H.J. Stoklosa, Topics in Current Chemistry 35, 65 (1973).

[77] W. Rudzinski, G.T. Behnke, Q. Fernando, Inorg. Chem. 16, 1206 (1977).

[78] A. Menefee, D.Alford, C.B. Scott, J. Chem. Phys. 25, 370 (1956).

[79] C.K. Johnson, ORNL-3794, Oak Ridge National Laboratory, (1971).

[80] W.T. Carnall, P.R. Fields, B.G. Wybourne, J. Chem. Phys. 42, 495 (1974).
W.T. Carnall, P.R. Fiedls, K. Rajnak, ibid. 49, 4412, 4424 (1968).

[81] S.S.L. Surana, R.C. Mathur, P.C. Mehta, S.P. Tandon, Appl. Phys. 6, 363 (1975).

[82] D.E. Henrie, C.E. Smyser, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 625 (1977).

[83] S.P. Sinha, Spectrochimica Acta 22,57 (1966).

[84] N.K. Dutt, S. Rahut, J. Inorg. Nucl. Chem. 32, 2905 (1970).

[85] C. Rieder, Thèse en préparation, Université de Lausanne.

[86] G. Gashurov, O.J. Sovers, J. Chem. Phys. 50, 429 (1968).

[87] R.D. Peacock, Mol. Phys. 25, 817 (1973).

[88] A.A. Pinkerton, W.L. Earl, manuscrit en préparation (1977).

[89] P. Kubelka, F. Munk, Z. Tech, Phys. 12, 593 (1931).

[90] A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. Chem. Soc. Dalton, 2464 (1976).

[91] M. Linhard, M. Weigel, Z. Anorg. Chem. 49, 266 (1951).

[92] L.J. Nugent, R.D. Baybarz, J.L. Burnett, J.L. Ryan, J. Phys. Chem. 77, 1528 (1973).

[93] C.K. Jørgensen, Orbitals in Atomes and Molecules Academic Press New York (1962).

[94] P.N. Mohan, D.W. Kuchen, H. Keck, G. Hägele, J. Inorg. Nucl. Chem. 39, 833 (1977).

[95] C.K. Jørgensen, Progress in Inorganic Chemistry 12.(1970).

[96] A.A. Pinkerton, D. Schwarzenbach, J. Chem. Soc. Dalton, 2466 (1976).

[97] P.L. Coggan, J.D. Lebedda, A.T.McPhail, R.A. Palmer, Chem. Comm. 78 (1970).

[98] S. Ooi, Q. Fernando, Inorg. Chem. 6, 1558 (1967).

[99] C. Furlani, A.A.G. Tomlinson, P. Porta, A. Sgamelloti, J. Chem. Soc. (A) 2929 (1970).

[100] H.V.F. Schousboe-Jensen, R.G. Hazell, Acta Chem. Scand. 26, 1375 (1972).

[101] J.F. McConnel, A. Schwartz, Acta Cryst. B 28, 1546 (1972).

[102] I. Grenthe, Acta Chem. Scand. 26, 1479 (1972).

[103] L.J. Radonovich, M.D. Glick, J. Inorg. Nucl. Chem. 35, 2745 (1973).

[104] J.P.R. de Villiers, J.C.A. Boeyens, Acta Cryst. B 28, 2335 (1972).

[105] A.T. McPhail, P.S.W. Tschang, ibid. 1165 (1974).

[106] T. Philipps, D.E. Sands, W.F. Wagner, Inorg. Chem. 7, 2295 (1968).

[107] L. Pauling, The Nature of the Chemical Bond, table 7.2 Cornell University Press (1960).

[108] D.M. Adams, J.B. Cornell, J. Chem. Soc. (A) 1299 (1968).

[109] R.G. Cavell, E.D. Day, W. Byers, P.M. Watkins, Inorg. Chem. 11, 1759 (1972).

[110] A.A. Pinkerton, W.L. Earl, communication personnelle (1977).

[111] R. Micu-Semeniuc, L. Silaghi-Dumitrescu, I. Haiduc, Inorg. Chimica Acta 17, 5 (1976).

[112] A.A. Pinkerton, Y. Meseri, C. Rieder, J. Chem. Soc. sous presse.

[113] G.H. Stout , L.H. Jensen, X-Ray Structure Determination McMillan Compagny London (1968).

[114] M.J. Buerger, Cristal Structure Analysis, Wiley New York (1960).

[115] A.L. Patterson, Z. Krist. A 90, 517 (1935).